

Präparative und strukturchemische
Untersuchungen über einige
Metall (II) -Chalkogenite

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Otto J. Lieder
aus Leipzig

Göttingen 1966

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Präparative und strukturchemische
Untersuchungen über einige
Metall (II) -Chalkogenite

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Otto J. Lieder
aus Leipzig

Göttingen 1966

D 7

Referent: Professor Dr. G. Gattow

Korreferent: Prof. Dr. O. Glemser

Tag der mündlichen Prüfung: 16. 12. 1966



Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. G. Gattow im Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen in der Zeit von Juli 1962 bis Juli 1966 durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor G. Gattow, danke ich herzlich für die Überlassung des Themas sowie für zahlreiche wertvolle Anregungen und Diskussionen, vor allem aber für sein persönliches Interesse und seine Unterstützung, die er mir bei der Durchführung meiner Arbeit stets zuteil werden ließ.

Dem Direktor des Anorganisch-chemischen Institutes, Herrn Professor Dr. O. Glemser, möchte ich für die Überlassung eines Teiles der Arbeitsgeräte und die Unterstützung mit Institutsmitteln besonders danken.

MEINEN LIEBEN ELTERN

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>I. Einleitung</u>	9
A. Selenitminerale	10
B. Synthetische Selenite	14
<u>II. Problemstellung und Methodik</u>	15
A. Die analytische Methodik	16
B. Die röntgenographischen Untersuchungen	17
C. Infrarotspektroskopie	18
D. Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie	18
E. Mikroskopische Untersuchungen	19
F. Bestimmung der spezifischen Gewichte	20
<u>III. Die Bestimmung der Kristallstruktur von Cobaltomenit</u>	22
A. Präparation der Einkristalle	22
B. Gitterkonstanten und Raumgruppe	23
C. Intensitäten und Strukturalplituden	26
D. Patterson-, Fourier- u. Differenzsynthesen	27
E. Gang der Strukturbestimmung	35
F. Strukturbeschreibung und Diskussion	44
G. Das System Cobaltomenit - Ahlfeldit	45
<u>IV. Formelanaloge Selenitverbindungen</u>	48
A. $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	48
B. $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	49
C. $\text{MgSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	52
D. $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	54
E. $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{SeO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	55
<u>V. Verwandte Selenitverbindungen</u>	59
A. $\text{CoSeO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	59
B. $\text{NiSeO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	61
C. $\text{ZnSeO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	62
D. $\text{MnSeO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	62
E. CoSeO_3 , NiSeO_3 und MnSeO_3	63
F. CuSeO_3	64

	Seite
G. ZnSeO_3	68
H. $\text{CoSe}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSe}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSe}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	72
<u>VI. Natürlich vorkommende und synthetische Tellurite</u>	76
A. Telluritmineralien	76
B. Synthetische kristalline Kupfertellurite	77
C. Synthetische Kobalttellurite	82
D. Synthetisches Zinktellurit	83
<u>VII. Isostrukturelle Beziehungen der Chalkogenit- Verbindungen</u>	85
<u>VIII. Infrarotspektren und Isotypiebeziehungen</u>	88
<u>IX. Zusammenfassung</u>	93
<u>X. Literaturverzeichnis</u>	95
<u>XI. Liste der Publikationen</u>	99
<u>L e b e n s l a u f</u>	100

I. Einleitung

Die vorliegende Arbeit umfaßt eine Reihe von Untersuchungen sowohl über natürlich vorkommende Chalkogenite, als auch über die synthetisierbaren Verbindungen der selenigen und der tellurigen Säure mit den zweiwertigen Kationen des Co, Ni, Zn, Mg, Mn und Cu. Über diese Verbindungsklassen standen bislang eingehendere Untersuchungen, vor allem in strukturchemischer Hinsicht, fast völlig aus. Bei Beginn der vorliegenden Arbeit war außer der von Gattow³⁴⁾ aufgeklärten Struktur des Chalkomenites $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und der von Wells und Bailey¹⁰⁸⁾ aufgeklärten Struktur der selenigen Säure H_2SeO_3 noch keine weitere Selenitstruktur bekannt. Die Darstellung der meisten heute bekannten Selenite geht auf Nilson⁷⁸⁾ zurück, welcher bereits im Jahre 1875 den umfangreichsten Beitrag dazu geliefert hat. Vierzehn Jahre später wurden von Boutzoureano¹⁸⁾ in einer ausführlichen Arbeit weitere Untersuchungen über die Selenite vorgenommen und u.a. auch Daten über den Kristallhabitus mitgeteilt. Seitdem aber ist dieses Gebiet nur Gegenstand sporadischer Untersuchungen geblieben. Die ersten Tellurite wurden bereits von Berzelius⁹⁾⁻¹⁵⁾ dargestellt und beschrieben; es handelte sich aber dabei größtenteils nur um amorphe und stöchiometrisch nicht eindeutig definierbare Substanzen. Auch Lenher und Wolesensky⁶²⁾ fanden neben den Alkalitelluriten nur amorphe Schwermetalltellurite, die keinerlei Tendenz zur Kristallisation zeigten. Dennoch sind einige gut kristallisierte Telluritminerale seit längerem bekannt.

Daher erschienen Versuche zur erstmaligen Darstellung kristalliner Schwermetalltellurite als ein weiterer wichtiger Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Die Selenite lassen sich bruttoformelmäßig nach ihrem Verbindungstyp folgendermaßen einteilen:

- | | | | |
|-----------------------|--|---|--|
| 1) Neutrale Selenite: | MeSeO_3 | $\text{MeSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\text{MeSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 2) Diselenite: | MeSe_2O_5 | $\text{MeSe}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | |
| 3) Triselenite: | $\text{MeSe}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | | |
| 4) Tetraselenite: | $\text{MeSe}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | | |
| 5) Basische Selenite: | (Schwierig allgemein zu formulieren) | | |

(Me = Zweiwertiges Kation)

Die wenigen, bislang bekannten Tellurite lassen sich analog dazu allgemein formulieren:

- 1) Neutrale Tellurite: MeTeO_3 $\text{MeTeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{MeTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 2) Ditellurite: MeTe_2O_5
- 3) Tritellurite: $\text{Me}_2\text{Te}_3\text{O}_8$
- 4) Basische Tellurite: (Schwierig allgemein zu formulieren)
(Me = Zweiwertiges Kation)

A. Selenitminerale

Die natürlich vorkommenden Selenite sind ausgesprochen seltene Mineralien. Es sind neben dem Selenolith SeO_2 insgesamt 5 Selenitminerale in der Literatur²⁵⁾¹⁰¹⁾ beschrieben:

- 1) Der bereits erwähnte Chalkomenit, ein Kupferselenit-Dihydrat. Dieses Mineral scheint unter den Seleniten das relativ häufigste zu sein; seine Synthese bereitet keine Schwierigkeiten. Die Struktur des Chalkomenit wurde 1958 von Gattow³⁴⁾ aufgeklärt, nachdem 20 Jahre zuvor die kristalloptischen Daten von Palache⁸¹⁾ mitgeteilt worden waren.
- 2) Der Cobaltomenit, ein Mineral, das 1882 erstmals von Bertrand⁷⁾ als Kobaltselenit beschrieben wurde und das in seiner Häufigkeit etwa an zweiter Stelle rangiert. Der Strukturaufklärung dieses Mineralen ist ein Teil der vorliegenden Arbeit gewidmet.
- 3) Der Molybdomenit, ebenfalls von Bertrand⁷⁾ entdeckt und als Bleiselenit beschrieben. Die Gitterdaten und die Raumgruppe wurden 1965 von Mandarino⁷¹⁾ bestimmt, der dieses Mineral als eine polymorphe Form von PbSeO_3 identifizierte. Untersuchungen über das synthetische Bleiselenit, dessen Struktur und Schwingungsspektrum, wurden von Popowkin et al.⁸⁵⁾⁸⁶⁾ sowie von Zlomanow et al.¹¹⁷⁾ angestellt.
- 4) Der Kerstenit, ein nach seinem Entdecker Kersten⁵⁷⁾ (1839) benanntes Mineral, welches ursprünglich als ein Bleiselenit beschrieben wurde; nach Hintze⁵¹⁾ soll es sich jedoch um ein Bleiselenat handeln. Als solches wird es auch seit 1941 in den Mineralogischen Tabellen von Strunz¹⁰¹⁾ aufgeführt. Goni und Guillemin⁴⁷⁾ wiesen auf die Identität der Debyeogramme von synthetischem PbSeO_4 und Kerstenit, bzw. einer

Komponente von Molybdomenit⁷⁾⁷¹⁾, welche sie als solchen ansahen, hin. Außerdem stellten die genannten Autoren auch eine große Ähnlichkeit mit dem Debyeogramm des Anglesit, dessen Zusammensetzung als Bleisulfat gesichert ist, fest. Röntgenographische Daten konnten jedoch bislang nicht ermittelt werden. Für eigene Untersuchungen stand eine winzige Probe Kerstenit aus Joachimsthal (CSSR) zur Verfügung, mit deren Hilfe lediglich ein Debyeogramm angefertigt werden konnte. Inwieweit eine Identität mit den von Popowkin und Simanow⁸⁴⁾ beschriebenen Modifikationen des synthetischen PbSeO_4 vorliegt, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden.

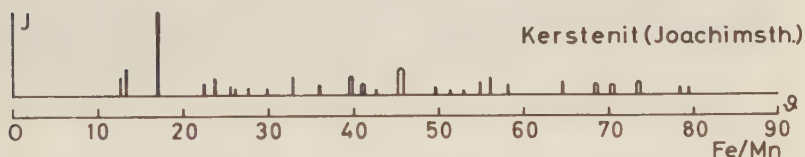


Abb.1: Strichdiagramm von Kerstenit

- 5) Der Ahlfeldit, ein Mineral, das 1935 von Ahlfeld¹⁶⁾ in Hiac bei Colquechaca (Bolivien) entdeckt und von Herzenberg⁵⁰⁾ als Nickel-Selenverbindung ("Nickelseleniat") erkannt wurde. Goni und Guillemin⁴⁷⁾ untersuchten das Mineral näher und beschrieben es als ein hydratisiertes Nickelselenit. Eigene Untersuchungen⁶⁵⁾³⁹⁾ führten zu dem Ergebnis, daß der Ahlfeldit als ein stets kobalthaltiges Nickelselenit-Dihydrat anzusehen ist. Weitere Einzelheiten dieser Untersuchungen sind in dem Kapitel über das System Cobaltomenit - Ahlfeldit beschrieben.

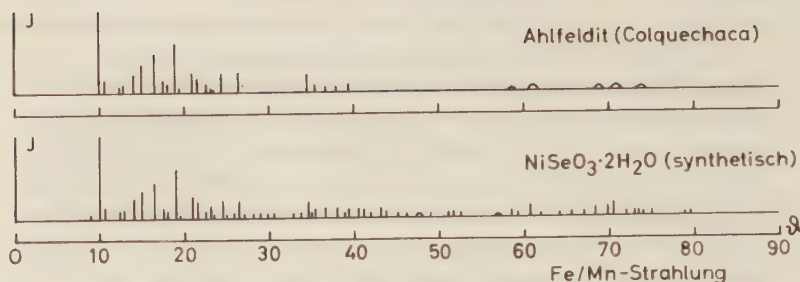


Abb.2: Strichdiagramme von Ahlfeldit und synthet. $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Leider ist es kaum noch möglich, Proben dieser Mineralien für Untersuchungen zu beschaffen. Lediglich vom Ahlfeldit⁺⁾ sowie von Cobaltomenit und Kerstenit⁺⁺⁾ standen einige Milligramm zur Verfügung, mit deren Hilfe Debyeogramme angefertigt werden konnten.

Die Zusammensetzung der Minerale wurde qualitativ und halbquantitativ durch Röntgenfluoreszenzspektralanalyse⁺⁺⁺⁾ sichergestellt.

⁺⁾ Für die freundliche Überlassung einer Probe des seltenen Mineralen Ahlfeldit danke ich vielmals Herrn Dr. C. Guillemin vom Bureau de Recherches Géologiques et Minières in Paris.

⁺⁺⁾ Den Herren Dr. P. E. Desautels und Dr. T. D. Stewart vom Smithsonian Institution, welche einige Proben Blockit mit Cobaltomenit und Ahlfeldit sowie Kerstenit aus dem Archiv des United States National Museum, Washington 25, D.C., zur Verfügung gestellt haben, sei an dieser Stelle herzlich gedankt. Die Katalognummern der Minerale waren:
Cobaltomenit: Nr. R 7758 (Fundort Pacajake, Colquechaca, Boliv.)
Ahlfeldit: Nr. 114452 (Fundort Pacajake, Colquechaca, Boliv.)
Kerstenit: Nr. R 9549 (Fundort Joachimsthal, CSSR)

⁺⁺⁺⁾ Herrn Professor Dr. K. H. Wedepohl vom Geochemischen Institut der Universität Göttingen schulde ich für die Ausführung und Auswertung der Röntgenfluoreszenzspektralanalysen von Blockit, Ahlfeldit und Cobaltomenit ergebenen Dank.

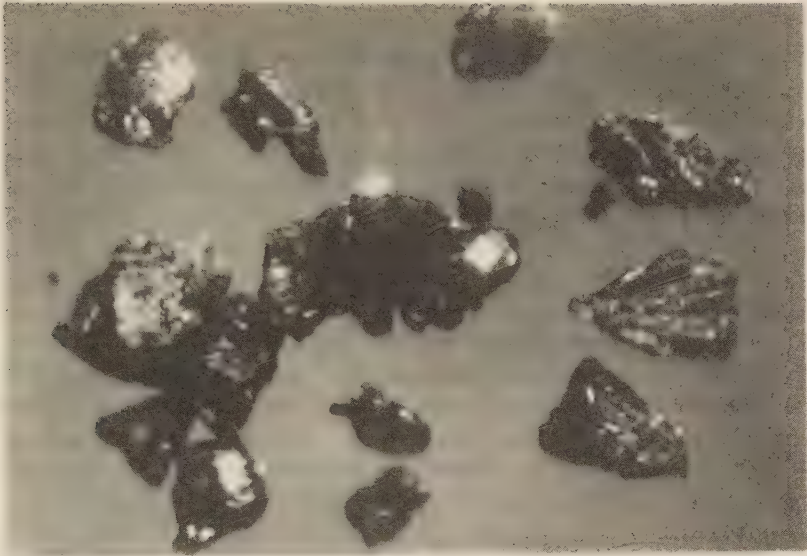


Abb.3: Ahlfeldit-Körnchen bei etwa 80 facher Vergrößerung
(Zeiss-Stereomikroskop)

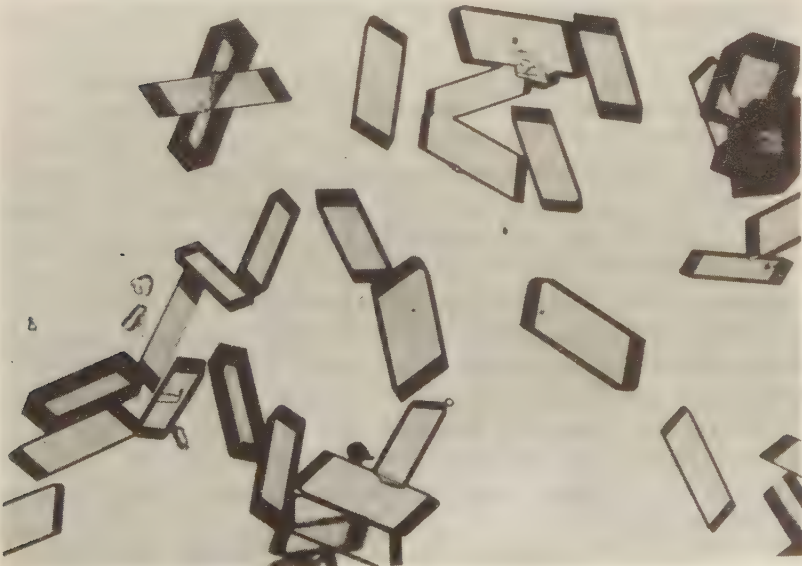


Abb.4: Synthetisches $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, typische monokline Prismen
bei etwa 100 facher Vergrößerung (Zeiss-Fotomikroskop)

Neben diesen 5 aufgeführten Mineralien ist die Existenz zumindest zweier weiterer natürlicher Selenitverbindungen als wahrscheinlich anzusehen.

So könnte es sich bei der von Block und Ahlfeld¹⁶⁾ beschriebenen, aber nicht näher untersuchten olivgrünen Komponente im Mineralbestand der Selenerzlagerstätte Pacajake möglicherweise um wasserfreies Kupferselenit handeln, welches sich sekundär aus Blockit, ähnlich wie Chalkomenit, aber unter hydrothermalen Bedingungen⁶⁵⁾⁴³⁾⁹¹⁾ gebildet hat.

Weiterhin wurde beim Präparieren von auf Blockit aufgewachsenem Cobaltomenit eine farblose Komponente gefunden, welche im Debyeogramm des Cobaltomenit nicht mit eigenen Reflexen in Erscheinung trat, was aber der Fall sein müßte, wenn es sich um ein Bleiselenit handelte. Womöglich könnte es sich hierbei um das strukturell dem Cobaltomenit sehr nahe verwandte $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ³⁹⁾⁷⁶⁾ handeln.

Die Ergebnisse der weiteren eigenen Untersuchungen über die zugängigen Selenitminerale werden in den entsprechenden Kapiteln der vorliegenden Arbeit dargelegt.

B. Synthetische Selenite

Die ersten synthetischen Selenite stellte bereits Berzelius⁹⁾⁻¹¹⁾ dar, nachdem er kurz zuvor im Jahre 1817 das Element Selen im Bleikammerschlamm der Gripsholmer Schwefelsäurefabrik entdeckt hatte. Etwa drei Jahrzehnte später beschrieb Muspratt⁷⁷⁾ schon rund 40 Verbindungen der selenigen Säure. Wie eingangs erwähnt, war es Nilson⁷⁸⁾, der bis zum Jahre 1875 fast schon alle heute bekannten Selenite dargestellt und untersucht hatte. Wenige Jahre später lieferte Boutzoureano¹⁸⁾ einen wichtigen Beitrag, der die Ergebnisse von Nilson größtenteils bestätigt fand. Boutzoureano's Methodik, die bereits Synthesen unter hydrothermalen Bedingungen einschloß, war den Darstellungsweisen früherer Autoren bei weitem überlegen. Daher war er imstande, auch von den teilweise sehr wenig löslichen Seleniten geeignete Einkristalle herzustellen, um deren makrokristalline Symmetrieeigenschaften zu untersuchen.

In der Folgezeit aber fanden die Selenite relativ wenig Interesse. Lediglich analytische Versuche, die selenige Säure zur gravimetrischen Bestimmung von einigen Schwermetallen wie Co,

Ti, Ta und Nb³⁾ bzw. zu deren Abtrennung von anderen Kationen⁹⁵⁾ heranzuziehen und Untersuchungen über die komplexbildenden Eigenschaften der selenigen Säure⁵⁾⁹⁵⁾ wurden durchgeführt.

Willcox und Prideaux¹⁰⁹⁾ untersuchten das Verhalten der leicht löslichen Selenite in wässriger Lösung. Die Löslichkeiten einiger Schwermetallselenite wurden von Chukhlantsew und Tomashewsky²⁴⁾ bestimmt.

Erst in jüngster Zeit wurden auch Untersuchungen über die thermodynamischen Eigenschaften einiger Selenite unternommen. So bestimmten Leschtschinskaja⁶³⁾⁶⁴⁾ und Seliwanowa et al.⁹²⁾ in einer Reihe von Arbeiten die Bildungsenthalpien einiger Erdalkali- und Schwermetallselenite. Den thermischen Abbau der Selenite dreiwertiger seltener Erden untersuchten Giesbrecht, Perrier und Wendlandt⁴⁴⁾, während Kornejewa und Nowoselowa⁶⁰⁾ die thermische Zersetzung von ZnSeO_3 und CdSeO_3 beschrieben. In eigenen Arbeiten³⁹⁾⁴⁰⁾⁶⁵⁾ wurden eine Reihe von Metall(II)-Seleniten auf ihre Isotypiebeziehungen untersucht, spezifische Gewichte bestimmt, Infrarotspektren und DTA-Kurven aufgenommen und Debyeogramme angefertigt. Neben Mikrofotos erwiesen sich die Debyeogramme als einziges sicheres Hilfsmittel bei der oft recht schwierigen Identifikation einzelner Hydratstufen.

II. Problemstellung und Methodik

Wie aus der einleitenden Darstellung zu ersehen ist, sind in der Chemie der Chalkogenite noch zahlreiche Lücken zu schließen. Die vorliegende Arbeit konnte daher auch nur einen Beitrag zu diesem umfangreichen Thema liefern.

Nachdem bereits in früheren Arbeiten³⁹⁾⁶⁵⁾ Isotypiebeziehungen zwischen formelanalogen Metall(II)-Seleniten erkannt worden waren, sollten dazu weitere Daten, insbesondere die Gitterkonstanten und die Raumgruppen ermittelt werden. Weiterhin galt es, eventuell bestehende strukturelle Parallelen in der Kristallchemie der Chalkogenite aufzuzeigen, nachdem die Isotypie von Teineit $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Chalkomenit $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Zemann und Zemann in ihren systematischen Untersuchungen¹¹²⁾¹¹³⁾ nachgewiesen worden war. Voraussetzung dafür blieb allerdings die bislang noch nicht gelungene Synthese kristalliner Schwermetalltellurite. Die Hauptaufgabe aber bestand in der Strukturbestimmung eines Selenitminerals.

Da aus den vorhandenen Mineralproben kein geeigneter Einkristall herauspräpariert werden konnte, fiel die Wahl auf das mit Cobaltomenit identische synthetische $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, von welchem durch verlängerte Auskristallisation schließlich brauchbare Einkristalle zur Verfügung standen.

A. Die analytische Methodik

Die Identifizierung aller dargestellten Substanzen geschah in jedem Falle durch mehrfache Analysen; dabei wurde der auf Kation und Anion entfallende prozentuale Anteil ermittelt. In vielen Fällen konnte dieses in einem Arbeitsgang mit einer Einwaage durchgeführt werden. Die Bestimmung des Kationenanteiles erfolgte auf chelatometrischem Wege. Als Metallkomplexindikator wurde für Kobalt, Nickel und Kupfer Murexid verwendet; zur Bestimmung von Magnesium, Zink und Mangan diente Eriochromschwarz T, wobei die Manganbestimmung durch einen Überschuß an Magnesiumkomplexonatsubstitutionstitrimetrisch durchgeführt wurde. Bezüglich der Einzelheiten dieser Methoden sei auf das Standardwerk von Schwarzenbach⁹⁶⁾ verwiesen.

Für die Bestimmung des Anionenanteiles erwies sich die jodometrische Methode nach Van der Meulen¹⁰²⁾ als die günstigste. In den meisten Fällen gelang es im Anschluß an die Kationenbestimmung, die 150-200 ml komplexonhaltige Lösung nach dieser Methode weiterzuanalysieren. Durch Zugabe einiger ml konzentrierter Salzsäure wurde einmal der erforderliche pH - Wert erreicht und zum anderen die Färbung durch Hydrolyse des Metallindikators beseitigt. Dann wurden 10-20 ml 2%ige Stärkelösung zugesetzt sowie einige Spatelspitzen NaHCO_3 , um durch die kräftige CO_2 -Entbindung alle Spuren gelösten Luftsauerstoffes aus der Lösung zu entfernen. Nach Zugabe von etwa 2-4 g jodاتفreien Kaliumjodids, welches zuvor in möglichst wenig Wasser gelöst wurde, konnte dann nach kurzem Stehenlassen mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert werden. Der Umschlag geht von der tiefdunkelblauen Farbe der Jodstärke nach schwacher Aufhellung am Endpunkt hinreichend scharf in rotorange über, sodaß bei einiger Übung eine Genauigkeit von $\pm 1\%$ durchaus erzielt werden konnte. Bei Verwendung von 0,1 n Lösungen entspricht ein Verbrauch von 4 ml Thiosulfat 7,896 mg Selen, wie aus den folgenden Gleichungen ersichtlich ist:



Weit schwieriger lagen die Verhältnisse bei den Telluriten, zumal hierbei oftmals die durch Auslese einzelner Kriställchen unter dem Mikroskop gewonnene Substanzmenge nur in der Größenordnung eines Milligramms lag. Mangels geeigneter Methoden mußte hierbei von einer Analyse des Anionenanteiles abgesehen werden, der Kationenanteil⁺⁾ konnte in den meisten Fällen mit hinreichender Genauigkeit sichergestellt werden.

B. Die röntgenographischen Untersuchungen

Es muß hervorgehoben werden, daß die Auswahl der hier untersuchten Selenite und Tellurite nach besonderen Gesichtspunkten vorgenommen wurde.

Eine Nebeneinanderstellung ihrer Kationen mit den Wirkungsradien nach Ahrens²⁾ (unter Berücksichtigung der Ionisationspotentiale berechnet) ergibt folgendes Bild:

Kation:	Co ⁺⁺	Ni ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Mg ⁺⁺
r _{K++} Å :	0,72	0,69	0,74	0,80	0,72	0,66

Wie zu ersehen ist, liegen alle Kationenradien etwa in der gleichen Größenordnung. Weiterhin ist diesen Elementen eine große Stabilität der zweiwertigen Stufe eigen.

In Analogie zur isostrukturellen Reihe der Doppelsulfate vom Langbeinit-Typ $\text{A}_2\text{B}_2^{++}(\text{SO}_4)_3$, in deren Stabilitätsbereich nach Gattow und Zemann⁴²⁾ auch die oben angeführten Elemente mit Ausnahme des Kupfers fallen, war für die isotypen Verbindungen der Selenite und Tellurite zu erwarten, daß auch hier isostrukturelle Reihen vorliegen; eine Ausnahme könnten eventuell die Kupfer- und die Manganverbindungen machen. Die vorliegenden Untersuchungen haben diese Vermutungen sowohl hinsichtlich der Existenz dieser isostrukturellen Reihen als auch in Bezug auf die Ausnahmestellung des Kupfers und auch teilweise des Mangans vollauf be-

⁺⁾ Für die Ausführung dieser Bestimmungen nach mikroanalytischen Methoden¹¹⁵⁾¹¹⁶⁾ sei Herrn Dipl.-Chem. H. Winkler, Anorganisch-chemisches Institut Göttingen, an dieser Stelle herzlich gedankt.

stätigt.

Zu diesem Zwecke wurden zunächst von allen synthetisierten Substanzen Debyeogramme nach der asymmetrischen Methode angefertigt. Damit war bereits eine vorzügliche Möglichkeit geschaffen, strukturelle Übereinstimmungen aufzuzeigen, sofern keine allzu großen Abweichungen unter den Atomstreuaktoren der betreffenden Elemente vorlagen.

Zur Ermittlung der Gitterkonstanten und der Raumgruppen wurden mit Hilfe geeigneter Einkristalle sowohl Drehkristall-, Äquatorm-Weissenberg-, equi-inclination-Weissenberg- als auch Laue- und Precession-Aufnahmen angefertigt. Nur in Ausnahmefällen war es nötig, die Gitterdaten nach der Methode von Gattow und Piotter⁴¹⁾ aus Debyeogrammen zu ermitteln.

Mit all diesen Methoden war die Möglichkeit gegeben, Selenite und analoge Tellurverbindungen auf strukturelle Übereinstimmungen hin zu überprüfen.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen werden im Zusammenhang mit den entsprechenden Verbindungen ausführlich diskutiert.

C. Infrarotspektroskopie

Die absorptionsspektroskopischen Untersuchungen im Bereiche des mittleren Infrarot geschahen in der Weise, daß von allen dargestellten Verbindungen Absorptionsspektren im NaCl-, KBr- und CsBr-Bereich mit Hilfe eines Leitz-Spektrographen aufgenommen wurden. Dabei haben sich sowohl KBr-Preßlinge als auch Suspensionen mit Nujol als Dispersionsmittel bewährt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind bereits an anderer Stelle⁶⁵⁾⁶⁸⁾ ausführlich dargestellt und diskutiert worden. In der vorliegenden Arbeit interessieren die Infrarotspektren ganz besonders im Zusammenhang mit der Diskussion der isostrukturellen Reihen; näheres dazu sowie vergleichende Darstellungen sind in dem entsprechenden Kapitel aufgeführt.

D. Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie

Aufschlüsse über die thermodynamischen Verhältnisse beim thermischen Abbau der Selenite wurden mit Hilfe der Differentialthermoanalyse (DTA) erhalten. Für diese Untersuchungen stand eine Anlage der Firma Gebr. Netzsch, Selb/Bay. zur Verfügung.

Dabei wurden die Substanzproben (Einwaagen von 0,3 - 1,0 g) bis zu 1100°C aufgeheizt. Für das Aufheizprogramm hatte sich eine lineare Aufheizgeschwindigkeit von 5°/min. als zweckmäßig erwiesen. Als Vergleichssubstanz diente α -Al₂O₃³⁶⁾.

Es wurden nun eine Reihe von Verbindungen, vorwiegend Selenit-Monohydrate und Dihydrate untersucht. Dabei zeigte sich ein praktisch übereinstimmendes Bild, das sich folgendermaßen allgemein formulieren läßt: Zuerst wird bei relativ niedriger Temperatur das "Kristallwasser" abgespalten, zu ersehen an einem starken endothermen "peak". Dann erfolgt die Rekristallisation des nunmehr wasserfreien Selenites, das unter diesen Bedingungen in der α -Modifikation vorliegt. Dieser Vorgang ist an einem zu meist sehr scharf ausgeprägten exothermen "peak" zu erkennen. Bei höheren Temperaturen (450°-600°C) wird dann allmählich das Selendioxyd abgespalten, was wiederum einem starken endothermen "peak" entspricht. Die Meßstreifen wurden dann unter Vernachlässigung kleiner Abweichungen der Meßanzeige - hervorgerufen durch schwer vermeidbare Asymmetrien in der Anordnung - ausgewertet und umgezeichnet. Eine Darstellung dieser Ergebnisse ist bereits an anderer Stelle erfolgt⁶⁵⁾.

Umfangreiche Untersuchungen über die Gewichtsverhältnisse beim thermischen Abbau stehen für die Chalkogenite noch aus. Bislang liegen Ergebnisse von Rocchiccioli⁸⁷⁾ über eine Reihe von Seleniten vor, die mit den eigenen Messungen in etwa übereinstimmen. Auch hier hatte sich das Aufheizprogramm von 300°/h als geeignet erwiesen. Es stand eine neukonstruierte Anlage von Roesky zur Verfügung, deren ausgezeichnete Meßtechnik es gestattete, die Meßstreifen im Original reproduziert wiederzugeben.⁶⁵⁾

Wegen der meist nur geringfügig vorhandenen Substanzmengen konnten im Rahmen dieser Arbeit keinerlei derartige Untersuchungen mit Telluritverbindungen durchgeführt werden.

E. Mikroskopische Untersuchungen

Eine ausgezeichnete Möglichkeit, Substanzen zu charakterisieren, bieten die mikroskopischen Untersuchungen in normalem und polarisiertem Licht. Es standen dafür zur Verfügung ein Zeiss-Polarisations-Fotomikroskop sowie ein Zeiss-Binokularmikroskop. Einerseits wegen des Kristallformenreichtums mancher Selenite, andererseits wegen charakteristischer Übereinstimmungen bei analogen Verbindungstypen wurden von allen Substanzen Mikrofotos bei mittleren Vergrößerungen hergestellt, die zum größten Teil bei

den einzelnen Verbindungen angeführt werden.

F. Bestimmung der spezifischen Gewichte

Die Dichtebestimmung der Selenite wurde pyknometrisch nach einem von Schneider und Gattow⁹⁴⁾ beschriebenen Vakuumverfahren vorgenommen. Als Pyknometerflüssigkeit eignete sich Toluol, da dieses nicht mit den Seleniten reagierte und auch keine merkliche Auflösung stattfand. Das Toluol mußte zuvor durch zweiwöchige Behandlung mit Natriumdraht wasserfrei gemacht werden, da sich die wasserfreien Selenite sonst unter Wasseraufnahme teilweise rasch in eine Hydratstufe umgesetzt hätten. Der Reinheitsgrad des Toluols wurde laufend refraktometrisch überprüft; das Einfüllen in das evakuierte Pyknometer, welches die pulverförmige Substanz enthielt, wurde mit Hilfe eines Tropftrichters vorgenommen.

Es wurden die Dichten von all den Substanzen bestimmt, die in hinreichenden Mengen und in dem erforderlichen Reinheitsgrad dargestellt werden konnten.

Folgende Tabelle faßt diese Ergebnisse zusammen:

Tabelle der pyknometrischen Dichten

	d_{4}^{25} (g/cm ³)			
Metall	MeSeO ₃	MeSeO ₃ ·H ₂ O	MeSeO ₃ ·2H ₂ O	MeSe ₂ O ₅ ·3H ₂ O
Co	4,023±0,002	3,895±0,003	3,410±0,001	3,130±0,025
Ni	4,056±0,002	—	3,416±0,004	3,170±0,025
Zn	4,094±0,002	3,525±0,006	3,512±0,006	3,212±0,015
Mn	—	3,481±0,007	3,143±0,004	—
Cu	4,890±0,005	—	3,320±0,003	—

Die Dichtebestimmung der Tellurite war mangels hinreichender Substanzmengen nach dem oben beschriebenen Verfahren nicht durchführbar. Da es in den meisten Fällen erforderlich war, die Kristalle der jeweiligen Reinsubstanz einzeln aus dem Reaktionsprodukt zu verlesen, blieb als einzige Methode zur angenäherten Dichtebestimmung das Einwerfen in Flüssigkeiten mit vergleichbarem spezifischen Gewicht.

Literaturwerten zufolge, Mandarino⁷²⁾ gibt für Mangan-Zink-Tel-

lurit eine Dichte von $5,01 \text{ g/cm}^3$ und für Mangantellurit $5,05 \text{ g/cm}^3$ an, sollte für die hier untersuchten Verbindungen ein Durchschnittswert von etwa $5,0 - 5,1 \text{ g/cm}^3$ zu erwarten sein. Demzufolge konnte für eine Näherungsbestimmung der Dichten als Testflüssigkeit nur Thallium(I)-formiat u.-malonat (Clericis-Lösung, Fabrikat "Merck" mit $d = 4,035 \text{ g/cm}^3$) herangezogen werden.

Zu diesem Zweck wurden kleine Kriställchen von einigen Zehntel-millimetern Größe in ein Schälchen mit Clericis-Lösung gegeben und deren Verhalten unter einem Stereomikroskop beobachtet. Die Höhe des Flüssigkeitsspiegels in dem Schälchen betrug etwa 7 mm. Wie erwartet fielen Kriställchen von wasserfreien Kupfer- und Kobalttellurit in wenigen Sekunden auf den Boden des Gefäßes, während die Blättchen von $\text{CoTeO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ eine Absinkzeit von mehreren Minuten benötigten.

Diese auf solche Weise gewonnenen Näherungswerte haben sich bei der Auswertung der röntgenographischen Daten gut bewährt.

III. Die Bestimmung der Kristallstruktur von Cobaltomenit

A. Präparation der Einkristalle und Durchführung der Röntgenaufnahmen

Das Mineral Cobaltomenit $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist fast ausschließlich als Aufwachsung auf Blockit $(\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co})\text{Se}_2$ vorzufinden, aus welchem es sekundär durch Hydrolyseprozesse entstanden sein dürfte. Es ist demzufolge weitgehend polykristallin und für Einkristallaufnahmen ungeeignet.

Das zur Verfügung stehende Material wurde mit Hilfe eines Stereo-Polarisationsmikroskopes auf seine Brauchbarkeit untersucht. Als Kriterium hierfür gilt die mehr oder weniger einheitliche Auslöschung bei gekreuzten Polarisatoren. Trotz langwieriger Präparierarbeiten konnte jedoch kein geeigneter Einkristall isoliert werden; daher mußte dies auf synthetischem Wege erreicht werden.

Die Identität des Cobaltomenit mit $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist bereits früher³⁹⁾ nachgewiesen worden. Man synthetisiert diese Verbindung am einfachsten durch Umsetzung von basischem Kobaltcarbonat oder Kobaltacetat mit verdünnter wässriger SeO_2 -Lösung in der Wärme. Ein leichter Überschuß von SeO_2 garantiert eine Tendenz zur Übersättigung und zögert den Kristallisationsbeginn stark hinaus. Bei einer Temperatur von 60°C erhält man nach einigen Stunden fast stets auf Anhieb das $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Form mikroskopisch kleiner monokliner Prismen von rubinroter Farbe, die sich als Einkristalle für Röntgenaufnahmen ganz ausgezeichnet eignen. Es dominieren im Kristallhabitus stets die $[011]$ -Prismenflächen in Kombination mit Pinakoidenflächen, die Prismenachse fällt dabei mit der kristallographischen a-Achse zusammen.

Zunächst wurden eine Reihe geeigneter Einkristalle in verschiedenem Orientierungssinn aufgeklebt. Orientierungsaufnahmen mit der Weissenberg-Kamera führten ohne Schwierigkeiten zu Drehkristallaufnahmen um die a-Achse und Äquator-Weissenberg-Aufnahmen um $[100]$, wenn der Einkristall so aufgeklebt war, daß seine Prismenachse mit der Drehachse des Weissenberg-Goniometers parallel lag. War dies einmal erkannt, so wurden mit der Buerger-Precession-Kamera auch bald die anderen speziellen Projektionen parallel $[010]$ und $[001]$ gefunden.

B. Gitterkonstanten und Raumgruppe

Drehkristall-, Äquator-Weissenberg- und equi-inclination-Weissenberg-Aufnahmen um [100] mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung sowie Laue- und Precession-Aufnahmen parallel [010] und [001] mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ergaben für $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eine monokline Elementarzelle mit den für 25°C gültigen Gitterdimensionen

$$a = 6,515 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 8,825 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 7,640 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$\beta = 81^\circ 25' \pm 0,1^\circ$$

$$a : b : c = 0,7382 : 1 : 0,8657$$

Mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle wird die röntgenographische Dichte zu $d_r = 3,402 \text{ g/cm}^3$ berechnet. Die pyknometrische Dichte stimmt somit innerhalb der experimentellen Fehlerbreite mit dem berechneten Wert überein.

Die Laue-Symmetrie ist 2/m. Folgende systematische Auslöschungen wurden beobachtet:

(hkl) keine Bedingungen
(h0l) nur mit $h+l=2n$
(h00), (0k0) und (00l) nur Reflexe gerader Ordnung

Sie führen zu der hierfür charakteristischen Raumgruppe⁵²⁾

$$P 2_1/n - C_{2h}(5) \quad (\text{Nr. 14})$$

in welcher folgende Punktlagen⁵³⁾ möglich sind:

$$4 \text{ (e): } x, y, z; \quad \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \quad \bar{x}, 1/2+y, 1/2-z; \quad x, 1/2-y, 1/2+z.$$

$$2 \text{ (d): } 1/2, 0, 1/2; \quad 0, 1/2, 1/2.$$

$$2 \text{ (c): } 1/2, 0, 0; \quad 0, 1/2, 0.$$

$$2 \text{ (b): } 0, 0, 1/2; \quad 1/2, 1/2, 1/2.$$

$$2 \text{ (a): } 0, 0, 0; \quad 1/2, 1/2, 0.$$

Da für die Raumgruppe $P 2_1/n$ kein einfacher Rechenansatz gefunden werden konnte, wurde eine Umstellung vorgenommen in der Weise, daß die Auslöschungsstatistik zur Raumgruppe $P 2_1/c$ führt.

Hierbei verbleibt die Orientierung der a- und b-Achse wie in der ursprünglichen Aufstellung, die mit der Raumgruppe $P 2_1/n$ korrespondiert. Die transponierte c-Achse verläuft dann diagonal durch die Elementarzelle in der Ebene, die ursprünglich von a und c eingeschlossen wurde. (Siehe Abb. 5 u. 6)

Die systematische Auslöschung lautet dann

(hkl)	keine Bedingungen
(h0l)	nur mit $l=2n$
(h00)	alle Ordnungen
(0k0)	nur mit $k=2n$

Für die Aufstellung entsprechend der Raumgruppe $P 2_1/c$ resultieren folgende Gitterdimensionen:

$$a = 6,515 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 8,825 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 10,770 \pm 0,01 \text{ \AA},$$

$$\beta = 44^\circ 24' \pm 0,1^\circ$$

$$a : b : c = 0,7382 : 1 : 1,2204$$

$$\text{beziehungsweise } 0,6049 : 0,8194 : 1$$

Für die Aufstellung $P 2_1/c$ ergeben sich folgende mögliche Punktlagen:

$$4 \text{ (e): } x, y, z; \quad \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \quad \bar{x}, 1/2+y, 1/2-z; \quad x, 1/2-y, 1/2+z.$$

$$2 \text{ (d): } 1/2, 0, 1/2; \quad 1/2, 1/2, 0.$$

$$2 \text{ (c): } 0, 0, 1/2; \quad 0, 1/2, 0.$$

$$2 \text{ (b): } 1/2, 0, 0; \quad 1/2, 1/2, 1/2.$$

$$2 \text{ (a): } 0, 0, 0; \quad 1/2, 1/2, 0.$$

Wie die Strukturaufklärung ergab, besetzen alle Atome die allgemeine vierzählige Punktlage 4 (e).

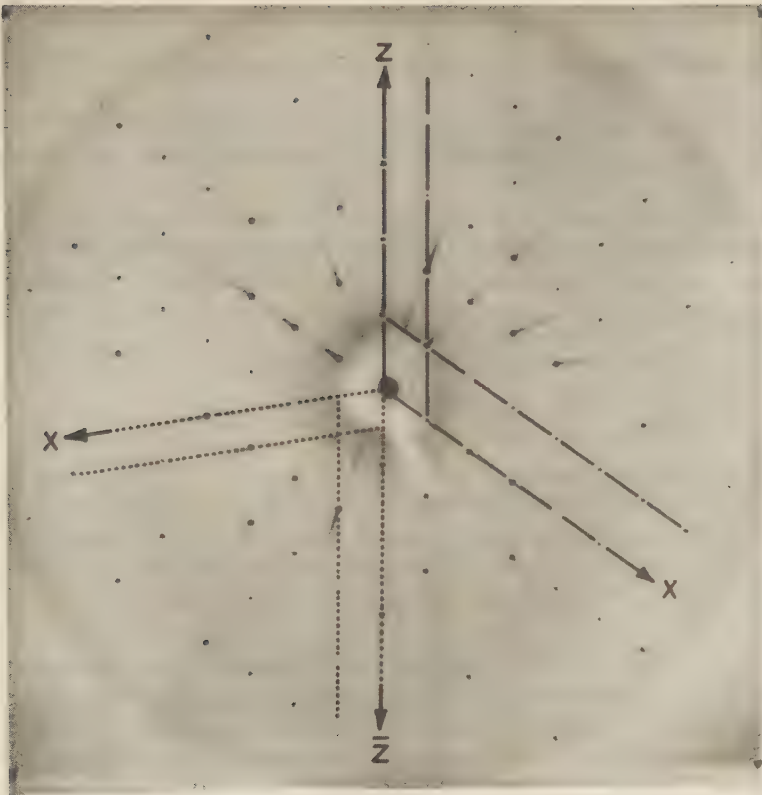


Abb.5: Precession-Äquator-Aufnahme parallel $[010]$ mit eingezeichneten Achsen der möglichen Aufstellungen entsprechend $P 2_1/n$ (punktiert) und $P 2_1/c$ (ausgezogen).

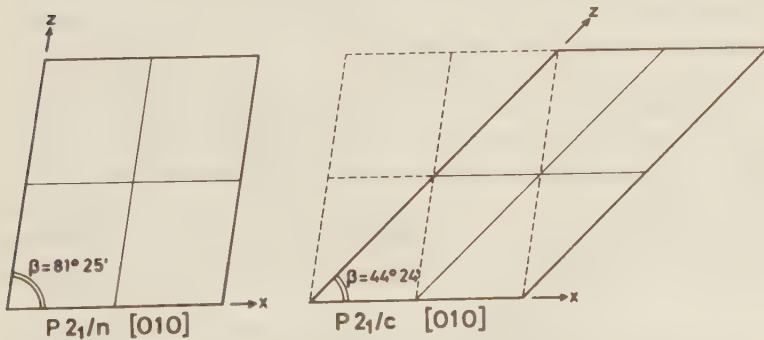


Abb.6: Entsprechend der Aufstellung korrespondierende Anordnungen der Elementarzelle in der Projektion parallel $[010]$.

C. Die Ermittlung der Intensitäten und Strukturamplituden $|F_0|$

Für die quantitativ auszuwertenden Aufnahmen wurden Einkristalle ausgewählt, die im Falle der Precession-Aufnahmen eine Größe von maximal ca. $0,1 \times 0,1 \times 0,3$ mm hatten, sodaß von einer Korrektur durch Massenabsorption abgesehen werden konnte.

Wie bereits erwähnt, war es durch geeignete Montierung der Kristalle möglich, alle speziellen Projektionen mit der Precession-Kamera zu erhalten, sodaß die aus Äquator-Weissenberg-Aufnahmen gewonnenen Daten zur Strukturberechnung nicht herangezogen werden mußten.

So wurden aus Precession-Aufnahmen mit Mo-Strahlung (Zr-Filter) 76 (h0l)-Reflexe bis $\sin \vartheta / \lambda = 0,695$ und 65 (hk0)-Reflexe bis $\sin \vartheta / \lambda = 0,710$ gewonnen.

Da die benutzten Kristalle durch die Bestrahlung völlig unbeeinflusst blieben, konnte die "multiple exposure method" angewandt werden. Es wurden Stufenbelichtungen mit Expositionsauern von 3, 6, 12, 24, 48 und 96 Stunden auf "Kodirex"-Röntgenfilm vorgenommen.

Die Intensitäten wurden unter Benutzung eines Photometers der Firma "Jenoptik Jena GmbH" (Schnellphotometer III) erhalten, welches die Ablesung der unmittelbaren Schwärzungswerte gestattete. Von den Werten der einzelnen Reflexe wurde die Schwärzung des Filmuntergrundes bzw. des Laue-Streifens subtrahiert, sofern dieser von einem solchen überlagert war. Eine Absorptionskorrektur brauchte nicht vorgenommen zu werden.

Zur Strukturermittlung wurden Patterson-, Fourier- und Differenzsynthesen als Projektionen parallel [010] und [001] gerechnet.

Die dabei benutzte Stützpunktdichte im Rasterschema betrug $a/60$ und $c/60$ bzw. $a/60$ und $b/120$.

Im Falle der Röntgenstrahlung ist die Wechselwirkung mit der photographischen Schicht derart, daß die Intensität der auftretenden Strahlung mit guter Näherung proportional der hervorgegerufenen Schwärzung ist. Die gemessenen Schwärzungen können deshalb mit den beobachteten relativen Intensitäten identifiziert werden.

Die Quadrate der Strukturfaktoren F_0^2 wurden durch folgende Beziehung aus den photometrisch gemessenen Intensitäten I_{rel} er-

mittelt:

$$F_o^2 = \frac{J_{rel.}}{\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta} \cdot \exp\left(-B \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}\right)} \cdot \frac{1}{f_a} \quad (1)$$

wobei f_a der Absorptionsfaktor ist, der im vorliegenden Fall vernachlässigt werden kann.

$\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta}$ ist der zusammengefaßte Lorentz- und Polarisationsfaktor¹⁰⁷⁾; er berücksichtigt die Divergenz des Primärstrahls und die unterschiedliche Streuung der verschiedenen polarisierten Röntgenstrahlkomponenten.

$\exp\left(-B \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}\right)$ ist die vereinfachte Form des Debye-Waller'schen Temperaturfaktors.²⁶⁾¹⁰⁶⁾ Mit diesem Term wird der Einfluß der isotropen Wärmeschwingungen im Kristallgitter korrigiert.

Die Werte für diese beiden Korrekturen wurden im vorliegenden Fall entweder berechnet oder graphischen Darstellungen der betreffenden Funktionen¹⁰⁷⁾ entnommen.

Bezüglich der apparativen und aufnahmetechnischen Belange sei auf die Spezialliteratur²⁰⁾²²⁾ sowie auf entsprechende Publikationen¹⁾³⁰⁾ verwiesen.

D. Berechnung der Patterson-, Fourier- und Differenzsynthesen.

Mit Hilfe der beobachteten relativen Intensitäten bzw. der entsprechenden F_o^2 - Werte kann eine Patterson-Synthese durchgeführt werden.¹⁹⁾²¹⁾ Letztere gibt Aufschlüsse über Richtung, Länge und Gewicht der interatomaren Vektoren, wobei eine Kenntnis der Phasenbeziehungen der Strukturfaktoren nicht erforderlich ist.

Auch im vorliegenden Fall wurden Patterson-Projektionen parallel [010] und [001] benutzt, um die ungefähren Lagen der Schweratome Se und Co in der Elementarzelle zu erhalten.

Der allgemeine Ansatz der Patterson-Funktion für den dreidimensionalen Fall lautet:

$$P_{uvw} = \frac{1}{V} \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} |F_{hkl}|^2 \cdot e^{i2\pi(hu + kv + lw)} \quad (2)$$

Unter Benutzung der Beziehung $e^{i\varphi} = \cos\varphi + i \cdot \sin\varphi$ (Euler-Formel) ergibt sich bei Auflösung der Exponentialfunktion:

$$P_{uvw} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \left| F_{hkl} \right|^2 \left[\cos 2\pi(hu + kv + lw) + i \sin 2\pi(hu + kv + lw) \right] \quad (3)$$

Da nach dem Friedel'schen Satz gilt

$$F_{hkl} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$$

folgt, daß $|F|^2$ und $|\bar{F}|^2$ gleiche Größe und gleiche Phase besitzen, da sich die sin-Komponenten, die bei der Umrechnung auftreten, durch paarweise entgegengesetztes Vorzeichen aufheben.

Dadurch vereinfacht sich die Gleichung (3) wie folgt:

$$P_{uvw} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \left| F_{hkl} \right|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw) \quad (4)$$

wobei über den halben reziproken Raum summiert wird.

Daraus folgt, daß der Patterson-Raum mit seinen Koordinaten u, v, w stets zentrosymmetrisch ist, bedingt durch die analytische Eigenart der Cosinus-Funktion.

Im Falle der speziellen Projektionen, beispielsweise parallel $[010]$, muß der entsprechende Ansatz, da es sich um eine zweidimensionale Darstellung handelt, folgendermaßen lauten:

$$P_{uvw} = \frac{1}{V'} \sum_h \sum_l \left| F_{h0l} \right|^2 \cos 2\pi(hu + lw) \quad (5)$$

Symmetrieeigenschaften der vorliegenden Raumgruppe erlauben die vereinfachte Form

$$P_{\text{rel.}uw} = \sum_h \sum_l \left| F_{h0l} \right|^2 \cos 2\pi hu \cdot \cos 2\pi lw \quad (6)$$

da $F_{h0l}^2 = F_{h0l}^2 = F_{h0l}^2 = F_{h0l}^2$ ist und wegen des relativen

Charakters der F_0^2 - Werte der Faktor $1/V'$ weggelassen werden kann. Das Gleiche gilt auch für die Projektionen parallel $[001]$ und $[100]$.

In den oben angeführten Formeln bedeuten h, k, l die Laue-Indizes einer Ebene im Kristallgitter und u, v, w die Koordinaten im Patterson-Raum in Bruchteilen der Elementarkantenlängen.

Die Bestimmung einer Kristallstruktur läuft darauf hinaus, daß die Positionen aller in der Elementarzelle enthaltenen Atome in Form ihrer Raumkoordinaten x, y, z bzw. in Bruchteilen der Kantenlängen der Elementarzelle dargestellt werden. Aus der Patterson-Synthese können nur die vektoriellen Abstände der einzelnen Atome, nicht aber ihre tatsächliche Lage in der Elementarzelle erhalten werden. In manchen Fällen liefert eine Patterson-Synthese so offensichtliche Hinweise, daß bei richtiger Interpretation die gesamte Struktur mit allen Details aus ihr hervorgeht. Meistens aber ist es lediglich möglich, mit Hilfe eines "starken Vektors", d.h. dem Abstand zwischen Ursprungspunkt und einem starken "peak", die ungefähren Positionen eines oder mehrerer Schweratome zu ermitteln.

Mit den vorläufigen Werten der gesuchten freien Parameter wird zunächst ein angenähertes Modell der Kristallstruktur aufgestellt. Die Entscheidung darüber, ob dieser Strukturvorschlag mit der wirklichen Kristallstruktur in wesentlichen Punkten übereinstimmt, wird in der Weise herbeigeführt, daß man die beobachteten Intensitäten bzw. die daraus abgeleiteten Strukturfaktoren auf Übereinstimmung prüft mit den Strukturamplituden, die man auf unabhängigem Wege mittels der provisorischen Parameter auf folgende Weise berechnet:

$$F_{c_{hkl}} = \sum_{n=1}^N f_n \cdot \exp(2\pi i(hx + ky + lz)) \quad (7)$$

Hierin bedeutet f_n die Amplitude der durch das n -te Atom (N = Gesamtzahl der Atome in der Elementarzelle) gestreuten Welle, wobei f_n auch noch eine Funktion des Atomstreuvermögens und des Winkels ist, unter dem der korrespondierende Röntgenreflex gestreut wird. Löst man den Exponentialansatz der obigen Gleichung (7) auf, so erhält man:

$$F_{c_{hkl}} = \sum_{n=1}^N f_n \cos 2\pi(hx+ky+lz) - i \sum_{n=1}^N f_n \sin 2\pi(hx+ky+lz) \quad (8)$$

Wenn man, wie im vorliegenden Fall der Raumgruppe $P 2_1/c$, das Symmetriezentrum in den Koordinatenursprung legen kann, vereinfacht sich die Formel, indem der Sinusteil verschwindet:

$$F_{c_{hkl}} = \sum_{n=1}^N f_n \cdot \cos 2\pi(hx+ky+lz) \quad (9)$$

Diese Gleichung ist von entscheidender Wichtigkeit, da man mit ihrer Hilfe nicht nur die Strukturamplituden errechnet, sondern gleichzeitig auch deren Vorzeichen. Gewöhnlich ist es nämlich das Phasenproblem, d.h. die Ermittlung der Vorzeichen aller Strukturamplituden, das den meisten Zeitaufwand bei einer Strukturaufklärung ausmacht.

Zwischen den beobachteten Strukturfaktoren F_0 und den berechneten Strukturamplituden F_c besteht folgende Beziehung:

$$F_0 = \frac{F_c \exp(-B(\sin^2 \vartheta / \lambda^2))}{K} \quad (10)$$

In dieser Gleichung bedeutet K eine Proportionalitätskonstante, welche dem Umstande Rechnung trägt, daß man aus den Röntgenreflexen keine absoluten sondern nur relative Intensitäten erhalten kann.

In der Praxis verfährt man so, daß man die obige Gleichung de-logarithmiert und graphisch den für jeden Reflex entsprechenden Wert $\log F_0/F_c$ (Ordinate) gegen $\sin^2 \vartheta / \lambda^2$ (Abszisse) aufträgt.

Man erhält so eine Population von Punkten, durch welche man eine Gerade legt, deren Steigung den Wert B des Debye-Waller'schen Temperaturfaktors²⁶⁾¹⁰⁶⁾ angibt. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Ordinate liefert den Wert $1/K$.

Der Vergleich zwischen beobachteten und berechneten F -Werten aller Reflexe kann direkt vorgenommen werden, wenn die F_0 -Werte mit K und die F_c -Werte mit dem entsprechenden Temperaturfaktor

multipliziert worden sind.

Als Maß für die Genauigkeit einer Strukturbestimmung ist der Zuverlässigkeitsindex R definiert:

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad (11)$$

Mit Hilfe des hier aufgezeigten Prinzipes ist eine Möglichkeit gegeben, Strukturen durch einen Vergleich zwischen den beobachteten Struktur Faktoren und den aus dem Modellvorschlag errechneten Strukturamplituden zu ermitteln. Eine entscheidende Voraussetzung für den Erfolg dieser sogenannten "trial and error"-Methode ist die ständige Approximation der aus dem Strukturvorschlag stammenden Atomparameter an die realen Werte der Kristallstruktur. Dies ist bei komplizierteren Strukturen mit vielen freien Parametern nur im Ausnahmefall möglich. Man bedient sich meist mit Vorteil einer anderen Methode, die es erlaubt, den Gang der Berechnungen gewissermaßen graphisch zu verfolgen. Dazu ist es erforderlich, die Atomanordnung im Kristall durch Reihenentwicklung nach dem Fourier-Ansatz als Elektronendichteverteilung graphisch darzustellen. Da eine Kristallstruktur durch die räumliche Periodizität ihrer Atomanordnung gekennzeichnet ist, kann man sie wie jede periodische Funktion in eine Anzahl Fourier-Komponenten, z.B. Sinuswellen mit unterschiedlichen Perioden und Phasen, zerlegen.

Die Darstellung der Elektronendichte nach der Fourier-Reihenentwicklung führt zu folgenden allgemeinen Ansatz:

$$\rho_{xyz} = \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \cdot e^{2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (12)$$

In dieser Gleichung bedeuten: ρ die Elektronendichte am Punkt x, y, z ; h, k, l die Laue-Indizes einer Netzebene im Kristallgitter; x, y, z die freien Parameter der Atompositionen und F_{hkl} der Strukturfaktor, der nur seinem Absolutwert nach bekannt ist, da er eine komplexe Größe ist, die sich in einen Real- und Imaginärteil zerlegen läßt:

$$F_{hkl} = A_{hkl} + i B_{hkl} \quad (13)$$

Die Vorzeichen der Strukturfaktoren müssen also berechnet werden. Dies geschieht mit Hilfe der Gleichung (9). In der Praxis verfährt man so, daß man von den Strukturamplituden zunächst nur die Vorzeichen der am stärksten berechneten auf die Strukturfaktoren der stärksten, beobachteten Reflexe überträgt und in die Berechnung der Elektronendichten einbezieht. Aus der letzteren gewinnt man bereits genauere Atomparameter, welche in eine zweite Berechnung der Strukturamplituden und deren Vorzeichen eingehen. Auf diese Weise verfeinert sich sukzessiv das zunächst nur annähernd richtige Strukturmodell, bis man zuletzt in der Lage ist, auch die schwachen Reflexe bzw. deren F_0 -Werte mit dem errechneten Vorzeichen in die Strukturrechnung einzubeziehen. Gegen Ende der Rechnungen finden statt der relativen F_0 -Werte absolutierte Strukturfaktoren Verwendung. In diesem Fall kommt im allgemeinen Ansatz noch ein Proportionalitätsfaktor hinzu:

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{A} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \cdot e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (14)$$

In der vorliegenden Strukturberechnung wurden Fourier-Synthesen parallel [010] und [001] gerechnet.

In der Raumgruppe $P 2_1/c$ besitzt die Projektion der Elementarzelle parallel [010] die Ebenensymmetrie $P 2$, wie aus den "Internationalen Tabellen" ⁵³⁾ zu entnehmen ist.

Für die Ebenensymmetrie $P 2$ lautet nach Buerger ²²⁾ der entsprechende zweidimensionale Fourier-Ansatz

$$\rho_{xz} = \frac{2}{S} \sum_{h=0}^{+\infty} \sum_{l=0}^{+\infty} [(F_{h0l} + F_{\bar{h}0l}) \cos 2\pi hx \cdot \cos 2\pi lz - (F_{h0l} - F_{\bar{h}0l}) \sin 2\pi hx \cdot \sin 2\pi lz] \quad (15)$$

Zur Berechnung mußte je ein Quadrant mit positiv und negativ indizierten Reflexen, also die Hälfte aller auf der 010 Precession-Aufnahme beobachteten Reflexe, ausphotometriert und eingesetzt werden; daraus resultierte die Elektronendichte-Projektion für ein Viertel der $a \cdot c$ - Fläche. Die F_0 -Werte der Reflexe (001) und (00 $\bar{1}$) sowie (h00) wurden dabei mit ihrem halben Betrag

eingesetzt, da sie ja als Randwerte in der Projektion auf der Überlappungsgeraden liegen.

Die Projektion parallel [001] besitzt die Ebenensymmetrie $p2gm$ und wird nach folgendem Fourier-Ansatz berechnet:

$$\rho_{xy} = \frac{4}{S} \left[\sum_{h=2n} \sum_{k=2n} F_{hko} \cos 2\pi h x \cdot \cos 2\pi k y \right. \\ \left. - \sum_{h=2n+1} \sum_{k=2n+1} F_{hko} \sin 2\pi h x \cdot \sin 2\pi k y \right] \quad (16)$$

Auch in dieser Projektion brauchte nur ein Viertel der $a \cdot b$ -Fläche berechnet werden; dabei mußten ebenfalls die bereits angeführten Multiplizitäten der F_0 -Werte gegenüber denen der Randreflexe ($h00$) und ($0k0$) berücksichtigt werden.

Elektronendichte-Berechnungen, die mittels Fourier-Synthesen vorgenommen werden, sind das Ergebnis einer Reihenentwicklung, deren Anzahl von Gliedern durch die Zahl der beobachteten Reflexe begrenzt ist. Demzufolge sind alle aus einer Fourier-Synthese ermittelten Strukturdaten mit einem systematischen Fehler behaftet, welcher durch anschließende Verfeinerungen möglichst niedrig gehalten werden soll. Eine dieser Methoden ist die sogenannte $(F_0 - F_c)$ -Differenzsynthese, die auch im Falle der vorliegenden Strukturbestimmung angewandt wurde.

Die Berechnung einer Differenzsynthese geschieht in der gleichen Weise wie die einer Fourier-Synthese, wobei anstelle der F_0 -Werte die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Strukturfaktoren $(F_0 - F_c)$ eingesetzt werden:

$$D_{xyz} = (\rho_0 - \rho_c) = \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} (F_0 - F_c)_{hkl} \cdot e^{2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (17)$$

In den entsprechenden Projektionen einer Differenzsynthese bedeuten negative Bereiche, daß diese Position in der Elementarzelle gemäß dem Strukturvorschlag mit zuviel streuender Materie belegt worden war, positive Bereiche dagegen besagen deren Defizit. Aus der quantitativen Auswertung einer Differenzsynthese geht weiterhin hervor, welche Atome noch verschoben werden müssen, insbesondere Richtung und Größe der Verschiebung.

Das Kriterium für die Richtigkeit einer Atomposition besteht darin, daß an dieser Stelle die Elektronendichteverteilung der Differenzfunktion D_{xyz} keine Steigung (dD/dr_n) aufweist.⁶⁹⁾ Der Betrag der Verschiebung Δr_n eines mit n indizierten Atomes in Richtung der stärksten Steigung der Differenzfunktion D_{xyz} läßt sich quantitativ durch folgende Beziehung wiedergeben:

$$\Delta r_n = \frac{-\left(\frac{\partial D}{\partial r}\right)_n}{\left(\frac{\partial^2 \rho_c}{\partial r^2}\right)_n} \quad (18)$$

Hierbei wird ρ_c durch ρ_o in guter Näherung ersetzt. Nach Booth¹⁷⁾ kann der Ausdruck $\partial^2 \rho_o / \partial r^2$ wiederum durch $-2p \rho_o$ angenähert werden; für die Konstante p gilt:

$$P = \pi \left(\frac{\rho_{on}}{Z_n} \right)^{2/3} \quad (19)$$

wobei Z_n die Ordnungszahl des mit n indizierten Atomes und seine Elektronendichte am Zentrum ist.

Zweckmäßigerweise berechnet man also die Verschiebung eines Atomes mit Hilfe folgender Näherungsformel:

$$\Delta r_n = \frac{\left(\frac{\partial D}{\partial r}\right)_n}{2P\rho_o} \quad (20)$$

Dabei wird ρ_o aus der Fourier-Synthese und $\partial D / \partial r$ aus der Differenzsynthese entnommen. Die Konstante p wird nach Gleichung (19) berechnet oder aber angenähert gleich 5,0 gesetzt.

Die Summationen der Patterson-, Fourier- und Differenzsynthesen wurden anfangs noch mit Beevers-Lipson-Streifen⁴⁾, später aber mit Hilfe von FORTRAN IV - Programmen für einen Computer des Systems IBM 7040 durchgeführt⁴⁾. Die Stützpunktdichte betrug 60 x 60 Punkte für das Rasterschema einer halben Elementarzelle.

+) Für die Aufstellung der Rechenprogramme sowie für zahlreiche Hinweise bei der Einführung in diese Methodik sei an dieser Stelle Frl.cand.rer.nat. Gertrud Kiel, Göttingen, ganz herzlich gedankt.

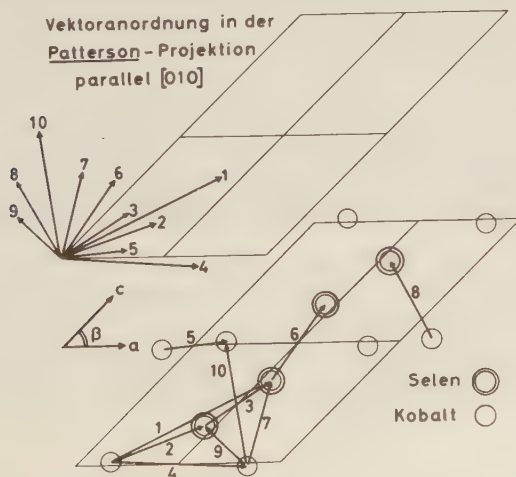
Zur Berechnung der Strukturamplituden F_c wurden die Streufaktoren für Kobalt und Sauerstoff der Publikation von Berghuis et al.⁶⁾ entnommen. Die Streuwerte für Selen entstammen der Veröffentlichung von Pauling und Sherman⁸²⁾; der Streuanteil der H-Atome wurde nicht berücksichtigt. Die Berechnung selbst wurde ebenfalls mit Hilfe eines elektronischen Rechenprogrammes durchgeführt.

E. Gang der Strukturbestimmung

Für die Strukturbestimmung des Cobaltomenit erschien auf Grund seiner Zusammensetzung die Schweratom-Methode geeignet zu sein. Zu diesem Zweck wurden zunächst aus der Patterson-Projektion parallel [010] die Vektoren der stärksten "peaks" entnommen und im Symmetrieschema der Fourier-Projektion als interatomare Abstände in Beziehung gebracht.

Dabei zeigte sich sofort, daß die Patterson-Synthese zur Lösung der Struktur wenig geeignet war, da ihre Interpretation zu viele Konfigurationsmöglichkeiten einschloß. Besonders erschwert wurde die Strukturbestimmung durch den Umstand, daß keine eindeutige Zuordnung von Co und Se möglich war, da, wie sich bald herausstellte, wegen Überlagerung des Co - Co - und Co - O - Vektors das Selen kein stärkeres Streuvermögen zu haben schien als das Kobalt mit einem Sauerstoffatom zusammen.

Nach mehreren anfänglichen Versuchen gelang es dann, die Schweratom-Vektoren folgendermaßen zuzuordnen:



Mit diesen auf graphischem Wege ermittelten vorläufigen Schweratom-Positionen wurden nach Gleichung (9) die Vorzeichen von etwa der Hälfte aller beobachteten Reflexe gesichert. Eine mit diesen Strukturfaktoren durchgeführte Fourier-Synthese gab das Bild des angenommenen Strukturmodells bei gleichzeitiger Verbesserung der Atomparameter gut wieder.

Nach drei Zyklen war jedoch in dieser Richtung kein Fortschritt mehr zu erzielen, da ohne die Berücksichtigung des Streuanteiles der Sauerstoffatome eine Reihe "innerer", d.h. niedrig indizierter, intensitätsschwacher Reflexe ständig ihr Vorzeichen wechselten und so die weitere Rechnung blockierten. Da aber aus der Patterson-Synthese kein sicherer Hinweis auf mögliche Sauerstoff-Positionen zu entnehmen war, mußte zu deren Auffindung ein anderer Weg beschritten werden. Zu diesem Zweck wurden die Strukturfaktoren mit einem Temperaturfaktor²⁶⁾¹⁰⁶⁾ entsprechend $B=4$ multipliziert und in die Rechnung eingesetzt, nachdem anfänglich nur ein solcher mit $B=2$ verwendet worden war. Von den jetzt noch verbliebenen zusätzlichen peaks konnten drei davon als Sauerstoffe der Selenitgruppe gedeutet werden, da ja Form und Atomabstände der letzteren schon aus der Strukturbestimmung des Chalkomenit³⁴⁾ bekannt waren. Damit war die Voraussetzung für eine weitere Verfeinerung gegeben, in deren Verlauf dann auch die beiden fehlenden Sauerstoff-Positionen des H_2O mit ziemlicher Sicherheit lokalisiert werden konnten, da sie, wie vermutet, die zu einer annähernd oktaedrischen Koordination um das Kobalt noch fehlenden Positionen einnahmen. Damit aber war die Struktur in ihren Grundzügen erkannt, sodaß die Interpretation der Patterson-Projektion parallel [001] zwecks Ermittlung der noch fehlenden y -Atomparameter wesentlich weniger Schwierigkeiten machte. Erschwerend wirkte sich jedoch vor allem der Umstand aus, daß die Sauerstoffatome nur sehr schlecht aufzulösen waren, da sich einerseits $O(2)$ und $O(4)$ nahezu überlappen und sich die restlichen andererseits in unmittelbarer Nähe der Schweratome befinden.

Während dieser Berechnungen erschien die Publikation der Strukturbestimmung von $ZnSeO_3 \cdot 2H_2O$ durch Gladkova und Kondraschew.⁴⁶⁾ Da in dieser Veröffentlichung die F_o und F_c -Werte nicht mitgeteilt wurden, war ein unmittelbarer Vergleich der beiden Strukturen nicht möglich. Da aber schon auf Grund der äußerst ähnli-

chen Schweratom-Parameter die Isotypie der beiden Strukturen als gesichert angesehen werden mußte, wurde auf ein weiteres "refinement" der Cobaltomenitstruktur verzichtet, obwohl die Zuverlässigkeitsindizes $R[010]$ und $R[001]$ noch über 15 % betrugen. Eine endgültige und präzise Bestimmung dieses Strukturtyps dürfte nur über das isotype $\text{MgSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ möglich sein, da hier in jeder Beziehung ungünstigere Voraussetzungen gegeben sind.

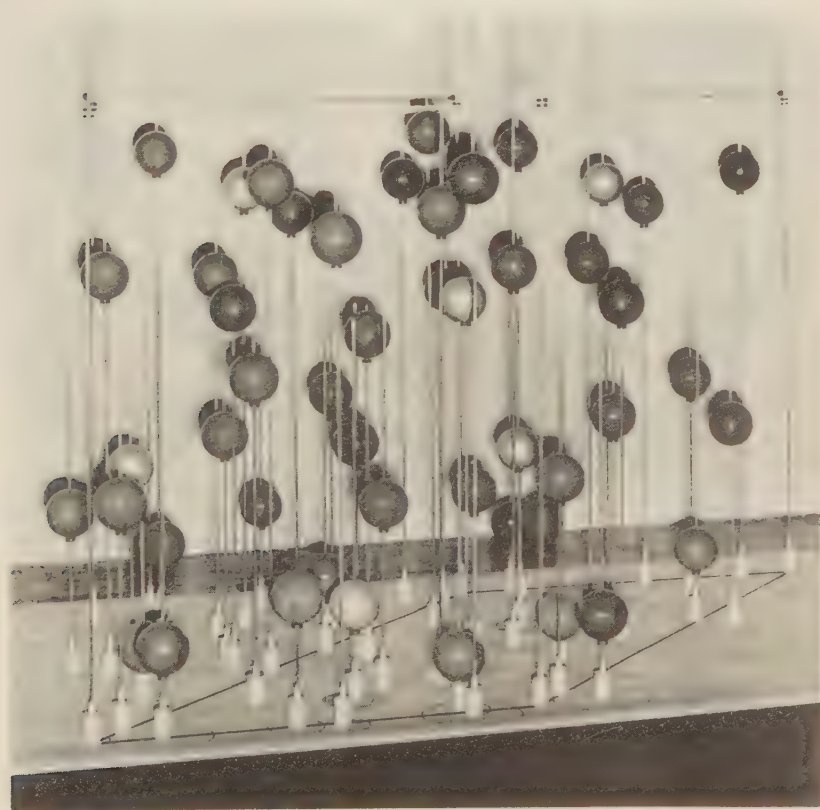


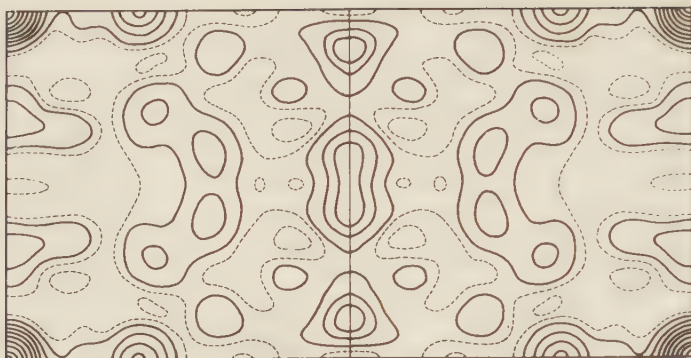
Abb.7: Strukturmodell der Atomanordnung des Cobaltomenit. In dieser Blickrichtung ist annähernd die Projektion parallel $[100]$ ($P 2_1/n$) wiedergegeben. Die Kobaltatome sind durch dunkle Kugeln, das Selen durch silberne und die Sauerstoffe durch graue Kugeln dargestellt.



Abb. 8: Patterson-Projektion des Cobaltomenits parallel $[010]$. Die negativen Bereiche sind in der Zeichnung durch unterbrochene Linien wiedergegeben.



Abb. 2: Fourier-Projektion des Cobaltomenits parallel $[010]$. Die Zeichnung ist schematisiert, d.h. die Gebiete scheinbar negativer Elektronendichten sind nicht mit berücksichtigt.



$\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Patterson-Projektion $\parallel [001]$

Abb.10: Patterson-Projektion des Cobaltomenits parallel $[001]$.
Die unterbrochenen Linien kennzeichnen die negativen Bereiche. Die Dimensionen der Projektion entsprechen der Aufstellung $P 2_1/c$.



$\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Fourier-Projektion parallel $[001]$ ($P2_1/c$)

Abb.11: Fourier-Projektion des Cobaltomenits parallel $[001]$.
Die Gebiete scheinbar negativer Elektronendichte sind in der Zeichnung nicht wiedergegeben.

Tabelle 1

h01	F ₀	F _c	h01	F ₀	F _c
002	56,7	+ 57,6	500	15,0	+ 35,0
004	54,3	+ 63,0	502	78,0	- 61,0
006	116,0	+123,0	504	50,0	+ 61,0
008	0,0	+ 15,0	506	34,0	+ 50,7
0 0 10	13,0	- 5,0	508	66,0	- 73,1
100	54,5	- 54,0	5 0 10	56,5	+ 55,3
102	101,0	+ 70,0	5 0 12	72,0	+ 63,5
104	152,0	+110,0	5 0 14	34,3	- 33,1
106	115,0	- 85,0	600	0,0	- 4,0
108	0,0	- 12,0	602	101,0	+ 94,5
1 0 10	50,5	+ 56,2	604	19,5	+ 22,3
200	84,2	+ 76,0	606	0,0	- 5,0
202	24,0	+ 5,0	608	97,5	+ 99,2
204	167,0	-114,0	6 0 10	57,0	+ 59,6
206	0,0	- 9,0	6 0 12	0,0	- 15,0
208	0,0	+ 15,0	6 0 14	92,0	+101,2
2 0 10	119,0	- 95,0	702	0,0	- 11,0
300	97,0	-115,0	704	54,0	+ 45,5
302	161,0	-130,0	706	66,0	+ 76,0
304	53,2	- 34,0	708	0,0	- 1,0
306	173,0	-140,0	7 0 10	16,5	+ 10,5
308	148,0	-141,0	7 0 12	103,0	+ 96,5
3 0 10	0,0	+ 6,0	7 0 14	0,0	- 3,0
3 0 12	36,2	- 33,8	804	0,0	+ 16,0
400	21,0	- 32,0	806	53,0	- 63,0
402	41,0	+ 50,2	808	32,0	+ 7,0
404	169,0	-146,0	8 0 10	35,5	+ 20,6
406	49,0	- 49,5	8 0 12	60,0	- 66,1
408	27,0	+ 28,0	8 0 14	0,0	+ 0,0
4 0 10	61,0	- 70,0			
4 0 12	0,0	- 10,0			
4 0 14	62,0	+ 49,7			

Tabelle 2

$h0\bar{l}$	F_0	F_c	$h0\bar{l}$	F_0	F_c
00 $\bar{2}$	56,7	+ 57,6	20 $\bar{2}$	87,8	- 85,8
00 $\bar{4}$	54,3	+ 63,0	20 $\bar{4}$	40,7	+ 10,3
00 $\bar{6}$	116,0	+123,0	20 $\bar{6}$	85,7	+ 50,5
00 $\bar{8}$	0,0	+ 15,0	300	97,0	-115,0
0 0 $\bar{10}$	13,0	- 5,0	30 $\bar{2}$	52,2	+ 41,8
100	54,5	- 54,0	30 $\bar{4}$	81,8	- 76,0
10 $\bar{2}$	182,0	+145,3	30 $\bar{6}$	53,1	- 51,5
10 $\bar{4}$	42,0	+ 27,0	400	21,0	- 32,0
10 $\bar{6}$	41,0	- 35,0	40 $\bar{2}$	110,0	- 89,0
10 $\bar{8}$	64,0	+ 41,0	500	15,0	+ 35,0
200	84,2	+ 76,0			

Tabelle 3

$hk0$	F_0	F_c	$hk0$	F_0	F_c
100	50,5	- 54,0	020	64,5	- 85,9
200	73,5	+ 73,3	120	57,6	+ 57,4
300	82,3	- 94,0	220	45,4	+ 43,8
400	19,5	- 27,2	320	13,3	+ 20,3
500	13,5	+ 5,5	420	5,3	+ 10,3
600	10,2	- 9,8	520	3,7	+ 0,5
110	67,8	- 50,6	620	4,9	+ 8,1
210	23,8	- 10,6	130	8,2	+ 7,3
310	82,6	-100,5	230	7,9	+ 19,3
410	42,0	+ 70,4	330	27,1	- 35,5
510	17,7	- 32,3	430	5,2	+ 5,0
610	28,1	+ 49,8	530	3,5	+ 8,5

hk0	F ₀	F _C	hk0	F ₀	F _C
630	13,4	+ 14,0	470	19,6	+ 23,2
040	133,0	-138,6	570	14,7	- 15,4
140	7,3	- 5,5	080	20,8	+ 17,0
240	36,2	- 50,0	180	18,0	- 2,0
340	40,1	+ 62,5	280	40,7	+ 19,1
440	17,4	- 3,1	380	8,0	+ 9,2
540	4,1	+ 11,4	480	13,0	+ 0,6
150	68,8	+ 96,3	190	25,1	- 39,1
250	5,8	+ 8,0	290	11,5	- 8,7
350	50,8	+ 85,5	390	22,0	- 31,5
450	49,8	- 69,3	490	16,0	+ 35,0
550	13,9	+ 10,0	0 10 0	51,0	- 85,2
060	85,0	+ 97,8	1 10 0	14,1	+ 17,4
160	42,2	- 27,0	2 10 0	19,1	- 33,0
260	46,4	+ 62,5	3 10 0	14,4	+ 38,5
360	19,9	- 16,7	1 11 0	9,9	+ 29,2
460	6,4	- 10,7	2 11 0	13,3	+ 6,5
560	4,0	- 16,2	3 11 0	15,2	+ 28,8
170	29,5	- 38,0	0 12 0	11,0	+ 28,6
270	24,3	+ 12,0	1 12 0	10,2	- 11,9
370	13,3	- 25,0			

Tabelle 4

Atomart	x	y	z
Co	0,132	0,147	0,013
Se	0,448	0,153	0,163
0(1)	0,430	0,31	0,245
0(2)	0,753	0,09	0,03
0(3)	0,61	0,23	0,01
0(4)	0,17	0,56	0,21
0(5)	0,98	0,86	0,42

Tabelle 5

Interatomare Abstände

Co - O(1)	2,03 Å	Se - O(1)	1,68 Å
Co - O(2)	2,05 Å	Se - O(2)	1,71 Å
Co - O(3)	2,00 Å	Se - O(3)	1,66 Å
Co - O(4)	2,25 Å		
Co - O(5)	2,02 Å	O(1)-Se-O(2)	101°
O(1) - O(2)	2,75 Å	O(2)-Se-O(3)	99°
O(2) - O(3)	2,70 Å	O(3)-Se-O(1)	101°
O(3) - O(1)	2,75 Å		

F. Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Projektion der Atomanordnung parallel [100] ist mit Ausnahme der in der Berechnung nicht berücksichtigten Wasserstoffatome in der Abbildung 7 dargestellt.

Wie zu ersehen ist, liegen hier ganz andere Koordinationsverhältnisse als beim $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ³⁴⁾ vor. Beim Chalkomenit besitzt das Kupfer eine annähernd planare Koordination mit 4 Sauerstoffatomen, die durch 2 weitere Sauerstoffe in unterschiedlichen Entfernungen auch als verzerrt oktaedrisch angesehen werden kann. Jeder Kristallwasser-Sauerstoff gehört dadurch gleichzeitig zu je 2 dieser verzerrten Oktaeder, die in ihrer Längsrichtung parallel zur y-Achse über ihre Spitzen zu gewinkelten, unendlichen Ketten verknüpft sind.

Beim Kobalt ist die Tendenz zu quadratischer Koordination wie im Falle des Kupfers offensichtlich nicht vorhanden.³⁵⁾ Zwar bildet das Kobalt als Zentralatom ebenfalls ein oktaedrisches Koordinationspolyeder, aber die Abstände zu den Sauerstoffliganden sind viel weniger unterschiedlich als beim Chalkomenit. In beiden Fällen jedoch bilden die Selenitgruppen trigonale Pyramiden, an deren Spitze sich das Selen befindet.

Das Aufbauprinzip der Cobaltomenitstruktur läßt sich kurz folgendermaßen charakterisieren:

Das Kobaltatom befindet sich im Zentrum eines leicht verzerrten Oktaeders von Sauerstoffen der Selenitgruppen und der Kristallwassermolekeln. Je 2 dieser Oktaeder sind über eine gemeinsame Kante zu Oktaederpaaren verknüpft; diese wiederum sind gewissermaßen die Glieder einer Zickzack-Kette, die über die Selenitpyramiden zusammengehalten werden.

Unter den Winkeln, welche die Kristallwasser-Sauerstoffe mit denen der Selenitgruppen bilden, kommt keiner dem theoretischen Tetraederwinkel besonders nahe, sodaß die Entscheidung offenbleibt, wo die Wasserstoffe im Sinne einer H-Brückenbindung zu lokalisieren wären.

Die Selenitgruppe bildet in Übereinstimmung zu früheren Untersuchungen³⁴⁾¹⁰⁸⁾ eine schwach verzerrte trigonale Pyramide. Der mittlere Selen-Sauerstoff-Abstand beträgt $1,70 \text{ \AA}$ und der durchschnittliche Valenzwinkel O-Se-O liegt bei 100° .

Der Zusammenhang zwischen den Selenitgruppen und den Koordinationspolyedern des Kobalts kann etwas vereinfacht folgendermaßen dargestellt werden:

Die Doppeloktaeder, die als Bauelemente der Struktur angesehen werden können, sind derart untereinander verbunden, daß vier verschiedene Selenitgruppen je ein Sauerstoffatom als die vier nächsten Nachbarn des Kobalts beisteuern. Umgekehrt gehören die drei Sauerstoffatome ein und derselben Selenitgruppe drei verschiedenen Doppeloktaedern an.

Vom strukturchemischen Standpunkt aus wäre demnach das $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als $\overset{3}{\text{Co}} \overset{4}{\text{Se}} \overset{3}{\text{O}_3} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zu formulieren.

G. Das System Cobaltomenit - Ahlfeldit

Die Zusammensetzung des Mineralen Blockit, welches stets oder oft Ahlfeldit oder Cobaltomenit als Aufwachsungen enthält, ist nach Untersuchungen durch seine Entdecker Herzenberg und Ahlfeld (50) hauptsächlich folgende:

69,7 % Se, 14,1 % Ni, 6,7 % Cu, 2,5 % Co, 2 % Hg, 1,3 % Fe.

Der Rest besteht aus Ag, Pb, Platinmetallen und unlöslichen Rückständen.

Das Mineral kann demnach allgemein als $(\text{Ni,Cu,Co})\text{Se}_2$ formuliert werden.

Die Begleitminerale, im wesentlichen Ahlfeldit, Cobaltomenit und Chalkomenit, die stets mit dem Blockit zusammen gefunden werden, lassen es als wahrscheinlich gelten, daß die letzteren Hydrolyse-Sekundärprodukte des Ursprungsminerales Blockit darstellen. Eigene Untersuchungen³⁹⁾⁶⁵⁾, denen zufolge das Mineral Ahlfeldit als $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Cobaltomenit als $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ anzusehen ist, machten außerdem die Existenz einer lückenlosen Mischkristallreihe mit den Endgliedern der reinen Nickel- bzw. Kobaltverbindung wahrscheinlich. Mikroskopische Untersuchungen einer Mineralprobe Cobaltomenit ließen bereits äußerlich sehr unterschiedliche Färbungen erkennen. So konnten aus dem meist leicht bräunlich bis rötlichen Material kleine Splitterchen durch manuelle Präparation isoliert werden, deren Färbung von lebhaftem Grün bis ins Dunkelrote variierten. Röntgenspektroanalytische Untersuchungen dieser Proben bestätigten immer das gleichzeitige Vorhandensein von Nickel und Kobalt in beiden Mineralien. So wurde für Ahlfeldit ein Atomverhältnis Ni:Co von etwa 4:1, und für Cobaltomenit etwa 1:1 gefunden. So erscheint die Annahme bestätigt, daß Mischkristalle zwischen $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vorliegen, bei denen das Nickel-Kobalt-Verhältnis in bestimmten Grenzen, bedingt durch die Zusammensetzung des Primärerzes Blockit und durch die Löslichkeitsverhältnisse der entsprechenden Selenitverbindungen²⁴⁾ variieren kann. Experimentell läßt sich dieser Befund unschwer nachahmen. So konnten aus Lösungsgemischen von Nickel- und Kobaltacetat mit Hilfe von verdünnter Selenigsäure Kristalle von unterschiedlicher Kationenzusammensetzung erhalten werden, die in allen Eigenschaften den Mineralien glichen.

Auch vom strukturechemischen Standpunkt aus ist dieses Verhalten leicht verständlich. Wie im nächsten Abschnitt noch ausführlich dargelegt wird, hat das $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nicht nur die gleiche Struktur sondern auch ganz ähnlich große Gitterabstände wie das analoge Kobaltsalz. Da sich nun auch noch die Ionenradien von Co^{++} und Ni^{++} in ihrer Größe nur um etwa 4 % unterscheiden, sind in diesem Fall geradezu ideale Verhältnisse für isomorphen Ersatz und Mischkristallbildung gegeben. Wie die Röntgenfluoreszenzspektren in Abbildung 12 erkennen lassen, ist sogar ein beträcht-

licher Prozentsatz von Cu^{++} mit in das Cobaltomenitgitter eingebaut.

Es erscheint mir daher voll berechtigt, auf Grund all dieser Befunde das Mineral Ahlfeldit als $(\text{Ni}, \text{Co})\text{SeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Cobaltomenit als $(\text{Co}, \text{Ni})\text{SeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu formulieren, sodaß der Ahlfeldit (Herzenberg, 1935) wegen der Priorität des Names Cobaltomenit (Bertrand, 1882) als nickelreiche Variante des Cobaltomenits angesehen werden muß.

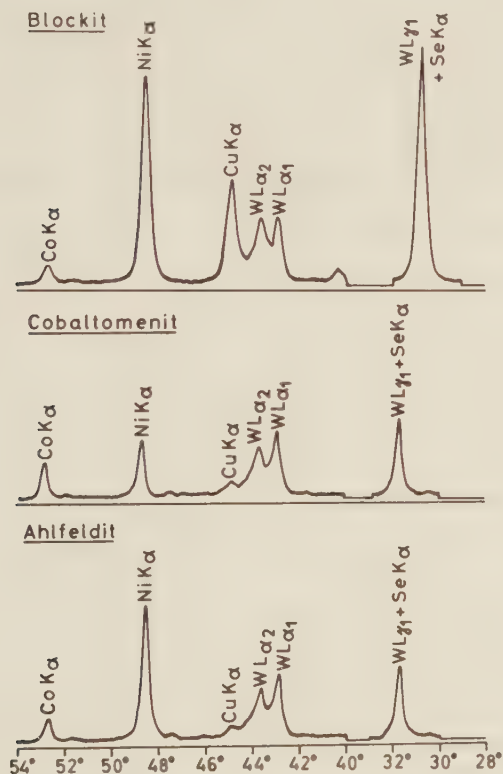


Abb. 12: Röntgenfluoreszenzspektren von Blockit, Cobaltomenit und Ahlfeldit.

IV. Formelanaloge Selenitverbindungen

A. Das Nickelselenit Dihydrat $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die Synthese dieser Verbindung bietet keinerlei Schwierigkeiten. Beim Umsatz von Nickelacetat und Selendioxyd, beides in verdünnter wässriger Lösung, fällt das $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beim Erhitzen innerhalb weniger Minuten als leuchtend hellgrünes Pulver aus. Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn man NiCO_3 oder auch basisches Nickelcarbonat bei etwa 90°C in wässrige SeO_2 -Lösung einträgt. Es entweicht sehr rasch das CO_2 und das Salz kristallisiert je nach Konzentration als Pulver oder gar als Krusten an der Wandung des Becherglases aus. Zur Darstellung brauchbarer Einkristalle zieht man jedoch die hydrothermale Synthese vor. Danach versetzt man äquivalente Mengen von verdünnter NiSO_4 - und SeO_2 -Lösung mit verdünnter NaOH bis zum pH -Wert 5,5 und erhitzt die amorphe Fällung einige Stunden im zugeschmolzenen Glasrohr auf 130°C . Das so erhaltene Produkt bildet keine Zusammenballungen, sondern besteht aus relativ großen, für Einkristallaufnahmen sehr geeigneten Prismen. (Abb.13)

Analysenwerte:	gef.: $26,5 \pm 0,05$ % Ni	$35,5 \pm 0,3$ % Se
	theor.: 26,5 % Ni	35,6 % Se

Geeignete Einkristalle des $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden mit Äquator-Weissenberg-, equi-inclination-Weissenberg-Aufnahmen sowie Precession-Aufnahmen parallel $[100]$, $[010]$ und $[001]$ röntgenographisch untersucht.

$\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert monoklin mit den Gitterkonstanten

$$a = 6,46 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 8,75 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 7,55 \pm 0,01 \text{ \AA},$$

$$\beta = 81^\circ 00' \pm 0,1^\circ$$

$$a : b : c = 0,7383 : 1 : 0,8629$$

In der Elementarzelle sind $Z=4$ Formeleinheiten enthalten; die röntgenographische Dichte von $d_r=3,493 \text{ g/cm}^3$ stimmt innerhalb der experimentellen Fehlerbreite mit der pyknometrisch bestimmten Dichte $d_p=3,416 \text{ g/cm}^3$ überein.

Folgende systematische Auslöschungen wurden beobachtet:

(hkl) keine Bedingungen
(h0l) nur mit $h+l=2n$
(h00), (0k0) und (00l) nur Reflexe gerader Ordnung

Das bedeutet, daß auch das $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ der Raumgruppe

$P 2_1/n - C_{2h}(5)$ (Nr.14)

angehört und somit isotyp dem Cobaltomenit ist, da selbst die Intensitäten aller Reflexe nur geringfügig differieren. Eine Strukturberechnung dürfte demnach den gleichen Verlauf wie beim Cobaltomenit nehmen. Die Daten für die nach $P 2_1/c$ transponierte Raumgruppe Raumgruppe lauten dann:

$$a = 6,46 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 8,75 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c' = 10,68 \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ \beta = 44^\circ 17' \pm 0,1^\circ$$

B. Das Zinkselenit Dihydrat $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Für diese Verbindungen gibt es mannigfaltige Möglichkeiten zur Synthese. (18)(78)(65)(76)

Ein sehr gut kristallisiertes Produkt entsteht, wenn man bei Zimmertemperatur eine übersättigte Lösung mehrere Stunden auskristallisieren läßt. Eine solche kann man folgendermaßen ansetzen:

In 100 ml einer 0,1 m Lösung von SeO_2 in H_2O werden in kleinen Portionen etwa 4 g ZnCO_3 eingetragen. Durch Umrühren führt man dabei eine rasche CO_2 -Entbindung herbei und erhält so eine übersättigte Lösung, aus welcher im Verlaufe einiger Stunden mehrere Gramm des Zinkselenit Dihydrates in sehr gut ausgebildeten Kristallen ausfallen. (Abb. 14)

Wie im Falle des $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kann man auch hier die Konzentrationsverhältnisse in weiten Grenzen variieren. Man muß nur stets darauf achten, daß die Temperatur 25°C möglichst nicht überschreitet und daß ein kleiner Überschuß von SeO_3^{--} in der Lösung verbleibt, damit ein rasches Ausfallen des Zinkselenit als Monohydrat verhindert wird und die erforderliche Übersättigung zustandekommt. Aus dem nach obiger Vorschrift erhaltenen Produkt lassen sich mühelos gut geeignete Einkristalle isolieren.

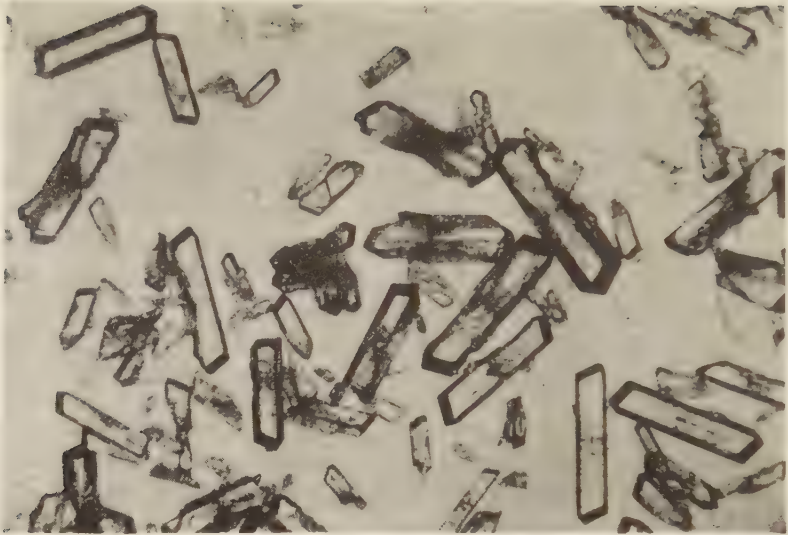


Abb.13: Hydrothermal dargestelltes $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei etwa 80 facher Vergrößerung.

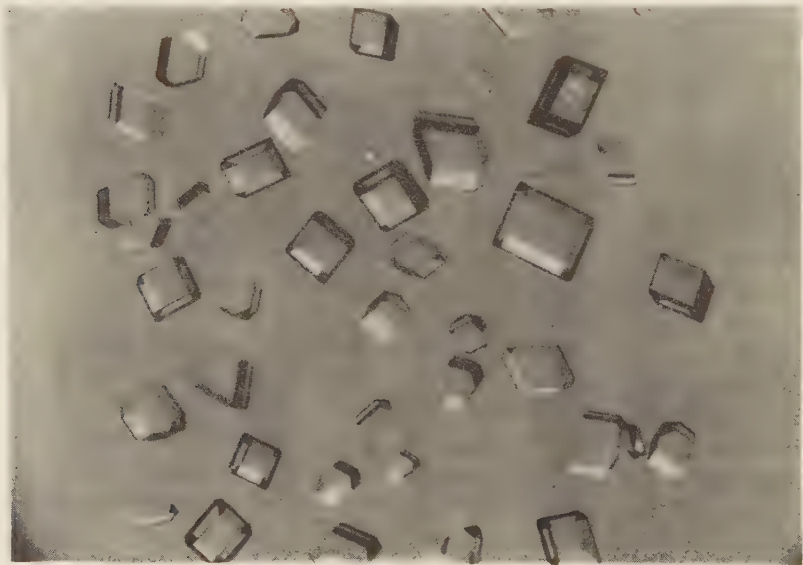


Abb.14: Typische Kristallformen von $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Vergrößerung etwa 50 fach (Zeiss-Stereomikroskop)

$\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist in reinstem Zustand farblos, kann sich aber nach einiger Zeit durch Staub u. dergl. infolge oberflächlich ausgeschiedenen Selen leicht orange verfärben.

Analysenwerte: gef.: $28,65 \pm 0,02$ % Zn $34,8 \pm 0,2$ % Se
 theor.: 28,6 % Zn 34,6 % Se

Nach strukturechemischen Untersuchungen von Gladkova und Kondraschew⁴⁵⁾ kristallisiert das $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ monoklin mit folgenden Gitterdimensionen:

$$a = 6,45 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 8,80 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 7,65 \pm 0,01 \text{ \AA},$$

$$\beta = 82^\circ 1' \pm 10'$$

Demnach müßte das $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ isotyp mit dem $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ³⁹⁾⁶⁵⁾ sein oder zumindest strukturell sehr nahe mit ihm verwandt. Allerdings zeigt das $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ein unterschiedliches Verhalten beim thermischen Abbau,⁶⁵⁾ wo es seine beiden Mole Kristallwasser getrennt nacheinander abgibt im Gegensatz zu allen anderen Me(II)-Selenit Dihydraten. Diesem Verhalten dürfte womöglich eine strukturelle Sonderstellung zugrunde liegen⁺)

Mit Hilfe geeigneter Einkristalle wurden über Äquator-Weissenberg-, equi-inclination-Weissenberg- und Precession-Aufnahmen parallel [100], [010] und [001] folgende röntgenographische Daten ermittelt:

$\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der Laue-Symmetrie $2/m$ mit den Gitterkonstanten

$$a = 6,49 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 8,78 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 7,66 \pm 0,01 \text{ \AA},$$

$$\beta = 81^\circ 26' \pm 0,1^\circ$$

$$a : b : c = 0,7392 : 1 : 0,8722$$

Mit $Z=4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle berechnet sich die röntgenographische Dichte $d_r = 3,515 \text{ g/cm}^3$ in sehr guter

^{+) Wie aus einer in der Zwischenzeit von Gladkova und Kondraschew⁴⁶⁾ publizierten Arbeit hervorgeht, kann trotz des unterschiedlichen Verhaltens beim Thermoabbau an der Isotypie des $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit dem Cobaltomenit nicht mehr gezweifelt werden.}

Übereinstimmung zu der pyknometrisch bestimmten Dichte von $d_p = 3,512 \text{ g/cm}^3$.

In gleicher Weise wie beim $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden folgende systematische Auslöschungen beobachtet:

(hkl) keine Bedingungen
 (h0l) nur mit $h+l=2n$
 (h00), (0k0) und (00l) nur Reflexe gerader Ordnung.

Demzufolge kristallisiert auch das $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in der Raumgruppe

$P 2_1/n - C_{2h}(5)$ (Nr.14)

Die Daten für die Aufstellung $P 2_1/c$ lauten:

$a = 6,49 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $b = 8,75 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 10,75 \pm 0,02 \text{ \AA}$,

$\beta = 44^\circ 47' \pm 0,1^\circ$

$a : b : c = 0,7415 : 1 : 1,2280$

C. Das Magnesiumselenit Dihydrat $\text{MgSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Nach einer von Boutzoureano¹⁸⁾ beschriebenen Darstellungsweise soll sich das $\text{MgSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bilden, wenn man das Hexahydrat, das sich leicht durch Einwerfen von MgCO_3 in verdünnte Selenigsäure synthetisieren läßt, in überschüssigem Wasser suspendiert und im zugeschmolzenen Glasrohr auf 150°C erhitzt.

In eigenen Versuchen gelang diese Synthese jedoch nur, wenn man statt des suspendierten Hexahydrates eine übersättigte Lösung aus MgCO_3 in verdünnter wässriger H_2SeO_3 bei 150°C hydrothermal behandelte. Nach einigen Stunden schieden sich dann mikroskopisch kleine, farblose Prismen ab, die in Form und Kristallhabitus dem hydrothermal synthetisierten $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ überaus ähnelten. Überließ man jedoch das geschlossene Rohr sich selbst in abgekühltem Zustand, so verschwand das Dihydrat allmählich und es bildeten sich wieder die relativ großen Prismen des Hexahydrates, da das letztere unter den gegebenen Bedingungen offenbar die bei Zimmertemperatur stabilere Hydratstufe darstellt. In trockenem Zustand dagegen ist das Dihydrat jahrelang haltbar.

Analysenwerte:	gef.: 12,8±0,03 % Mg	41,8±0,2 % Se
	theor.: 13,0 % Mg	42,2 % Se

Über strukturelle Untersuchungen anderer Autoren ist bislang noch nichts bekannt. Eigene röntgenographische Untersuchungen mit Äquator-Weissenberg-, equi-inclination-Weissenberg- und Precession-Aufnahmen parallel [100], [010] und [001] lieferten folgende Strukturdaten:

MgSeO₃·2H₂O kristallisiert monoklin mit den Gitterkonstanten

$$a = 6,49 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 8,80 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 7,62 \pm 0,01 \text{ \AA},$$

$$\beta = 81^\circ 24' \pm 0,1^\circ$$

$$a : b : c = 0,7377 : 1 : 0,8658$$

Mit dem MgSeO₃·2H₂O ist die vierte Verbindung gefunden, welche im Cobaltomenit-Typ kristallisiert. Setzt man daher für Z=4 Formeleinheiten pro Elementarzelle, so berechnet sich die röntgenographische Dichte zu $d_r = 2,881 \text{ g/cm}^3$. Wegen der bei der Synthese anfallenden geringen Substanzmengen wurde hier auf eine pyknometrische Dichtebestimmung verzichtet.

Mit der Auslöschungsstatistik

(hkl) keine Bedingungen

(h0l) nur mit $h+l=2n$

(h00), (0k0) und (00l) nur Reflexe gerader Ordnung

gehört das MgSeO₃·2H₂O ebenfalls in die Raumgruppe

$$P 2_1/n - C_{2h}(5) \quad (\text{Nr.14})$$

Die Strukturdaten müssen für die Aufstellung $P 2_1/c$ folgendermaßen lauten:

$$a = 6,49 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 8,80 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 10,76 \pm 0,015 \text{ \AA},$$

$$\beta = 44^\circ 38' \pm 0,1^\circ$$

D. Das Manganselenit Dihydrat $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die Synthese dieser Verbindung wird von mehreren Autoren¹⁸⁾⁷⁸⁾ beschrieben; das Dihydrat kann unter dem Mikroskop an seiner charakteristischen Kristalltracht leicht von anderen Mangan-Selen-Verbindungen unterschieden werden.

Zur Darstellung eines gut kristallisierten Produktes läßt man feinpulvriges MnCO_3 mit der äquivalenten Menge einer wässrigen SeO_2 -Lösung reagieren, aus welcher bei Zimmertemperatur vorwiegend das Dihydrat ausfällt. Auch hier wirkt sich ein leichter Überschuß von SeO_3^{--} -Ionen verzögernd auf den Kristallisierungsprozeß aus, wodurch die Ausbildung von großen Prismen begünstigt wird, die in Ansätzen von mehreren Litern Mutterlauge im Laufe von Tagen bis zu einer Länge von 4 mm anwuchsen. Gleichzeitig mitgebildetes $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ schwimmt meist als silbrigglänzendes Häutchen auf der Lösung und ist in Form sehr feiner Nadelchen unter dem Mikroskop leicht von den Prismen des Dihydrates zu unterscheiden.

Analysenwerte:	gef.: 25,45±0,15 % Mn	36,5±0,2 % Se
	theor.: 25,2 % Mn	36,2 % Se

Auch über das $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fehlten bislang eingehendere Untersuchungen.⁶⁵⁾

Mit Hilfe von Äquator-Weissenberg-, equi-inclination-Weissenberg- und Precession-Aufnahmen parallel $[100]$, $[010]$ und $[001]$ ließen sich folgende Strukturdaten ermitteln:

$\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert monoklin mit den Gitterkonstanten

$$a = 10,89 \pm 0,015 \text{ \AA}, \quad b = 6,55 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 6,65 \pm 0,01 \text{ \AA},$$

$$\beta = 76^\circ 20' \pm 0,1^\circ$$

$$a : b : c = 1,6630 : 1 : 1,0155$$

Mit $Z=4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle berechnet sich die röntgenographische Dichte $d_r=3,139 \text{ g/cm}^3$ in guter Übereinstimmung zu dem experimentell ermittelten Wert $d_p=3,143 \text{ g/cm}^3$.

Das $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hat die Laue-Symmetrie $2/m$; außerdem wurden fol-

gende systematische Auslöschungen beobachtet:

- (hkl) keine Bedingungen
- (h0l) nur mit $h=2n$
- (h00), (0k0) und (00l) nur Reflexe gerader Ordnung

Daraus ergibt sich für $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ die Raumgruppe

$$P 2_1/a - C_{2h}(5) \text{ (Nr. 14)}$$

Das $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert also nicht im Cobaltomenit-Typ, da hier eine andere Raumgruppe vorliegt. Damit läßt sich der Bereich definieren, in welchem die Kationenradien liegen müssen, wenn Verbindungen des Typs $\text{Me(II)SeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Cobaltomenit-Typ kristallisieren sollen: Die untere Grenze scheint das Mg^{++} mit $0,66 \text{ \AA}$ zu repräsentieren¹⁾, dazwischen liegen die Radien von Ni^{++} und Co^{++} mit $0,69 \text{ \AA}$ bzw. $0,72 \text{ \AA}$, während Zn^{++} mit $0,74 \text{ \AA}$ vorläufig die obere Grenze des Stabilitätsbereiches bildet. Da das Mn^{++} mit $0,80 \text{ \AA}$ bereits einen eigenen Strukturtyp hat, muß hier der kritische Ionenradius zwischen Existenz und Nichtexistenz einer entsprechenden kristallisierten Phase vorliegen.

E. Das Kupferselenit Dihydrat $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Chalkomenit) und das Kupfer-Monoammin-Selenit-Monohydrat $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Obwohl die Struktur des Chalkomenit $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ längst bekannt ist³⁴⁾, muß diese Verbindung doch in den vorliegenden Betrachtungen angeführt werden, da das Cu^{++} trotz seines "idealen" Kationenradius von $0,72 \text{ \AA}$ dennoch aus der Reihe des Cobaltomenit-Typs herausfällt. Die Gründe hierfür sind sicher in den Symmetrieverhältnissen der d-Orbitale des Kupfers bei der Aufspaltung im Kristallfeld zu suchen. Eine quantitative Diskussion dieser Verhältnisse ist jedoch nur mit Hilfe ligandenfeld-theoretischer Überlegungen möglich und würde über den Rahmen der vorliegenden Untersuchungen hinausgehen. In diesem Zusammenhang erschien aber die Frage interessant, wie sich das Kup-

¹⁾Dieser Betrachtung wurden die Kationenradien nach Ahrens²⁾ zugrunde gelegt.

fer verhält, wenn man im Chalkomenit eine Molekel H_2O durch einen anderen polaren Liganden wie zum Beispiel NH_3 ersetzt. Man gelangt so zu dem $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches sich nach bekannten Vorschriften¹⁸⁾ synthetisieren läßt. Leider werden dabei nicht selten Nebenprodukte verschiedener Zusammensetzung mitgebildet, sodaß es sehr schwierig ist, die richtige Zusammensetzung der Substanz durch Analysen sicherzustellen.

Mit Hilfe eines geeigneten Einkristalles, bei dem auch die Identität gemäß der Formel $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorausgesetzt werden durfte, wurden Äquator-Weissenberg-, equi-inclination-Weissenberg- und Precession-Aufnahmen parallel $[001]$, $[010]$ und $[100]$ angefertigt.

Überraschenderweise kristallisiert das $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nicht rhombisch (Chalkomenit!) sondern monoklin mit den Gitterkonstanten

$$a = 7,49 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 7,42 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 8,60 \pm 0,015 \text{ \AA},$$

$$\beta = 74^\circ 30' \pm 0,15^\circ$$

$$a : b : c = 1,0094 : 1 : 1,1590$$

Nimmt man an, daß sich 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle befinden, so berechnet sich die röntgenographische Dichte zu $d_r = 3,32 \text{ g/cm}^3$. Wegen Substanzmangel konnte bei dieser Verbindung die pyknometrische Dichte nicht ermittelt werden, doch erscheint der theoretische Wert vernünftig, da die Dichte des Chalkomenits vergleichsweise bei $d_p = 3,312 \text{ g/cm}^3$ liegt.⁴³⁾

Die Laue-Symmetrie des $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist $2/m$. Mit den systematischen Auslöschungen

(hkl) keine Bedingungen

(h0l) nur mit $h+l=2n$

(h00), (0k0) und (00l) nur Reflexe gerader Ordnung

gehört es der Raumgruppe $P 2_1/n$ an. Das $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{SeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist also mit dem Chalkomenit nicht isotyp, welcher ja bekanntlich rhombisch kristallisiert und der Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1 - D_2(4)$ angehört. Vielmehr scheint hier die Symmetrie der planaren Viererkoordination um das Kupfer gestört durch den Ersatz des einen Wassermoleküls durch Ammoniak.³⁵⁾¹¹¹⁾ Die neu entstande-

ne Asymmetrie ist offenbar der Grund, weswegen das Kupfer-Monoammin-Selenit-Monohydrat eine eigene, niedere Symmetrie der Struktur bevorzugt, die höchstwahrscheinlich der des Cobaltomenit-Typs sehr verwandt zu sein scheint.

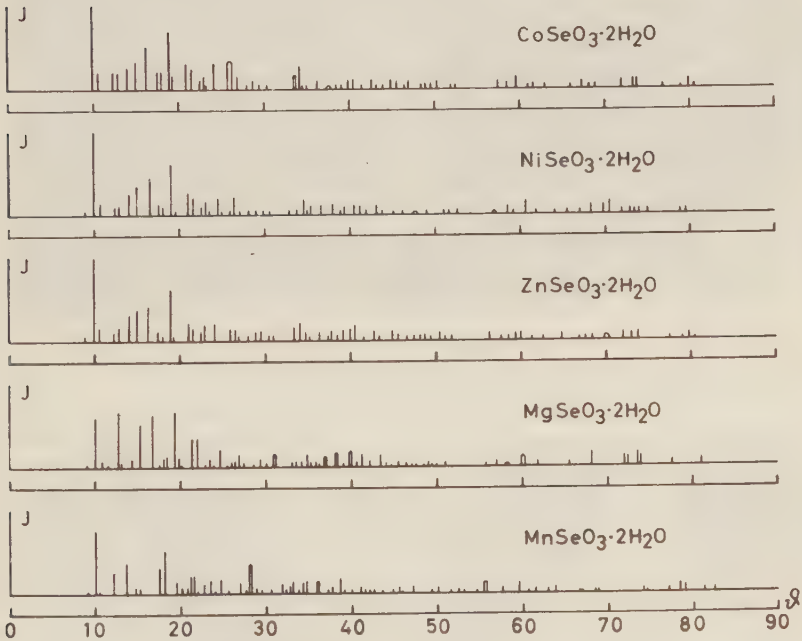


Abb.15: Strichdiagramme der Selenite des Typs $\text{MeSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Bereits durch den Vergleich der Debye-Scherrer-Aufnahmen sind die Isotypiebeziehungen ersichtlich.



Abb.16: Typische monokline Prismen von $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
Vergrößerung etwa 100 fach.

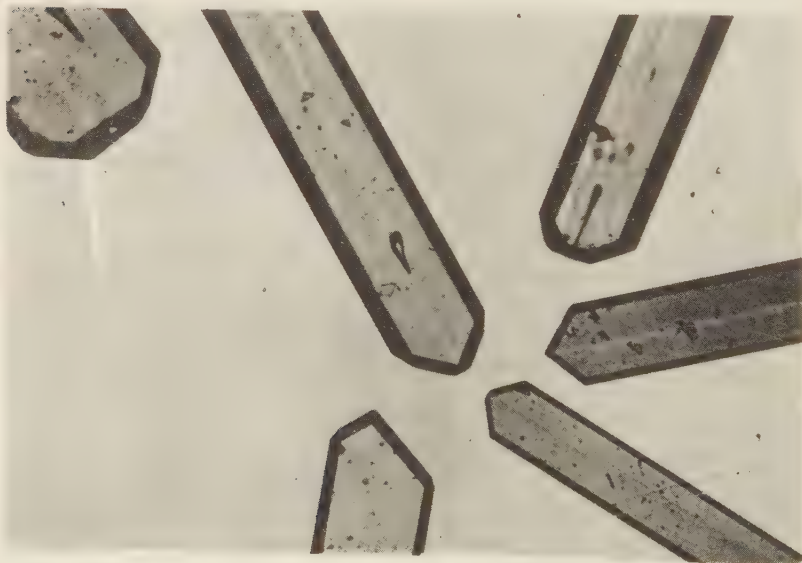


Abb.17: Kristalle von hydrothermal synthetisierten $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
Vergrößerung etwa 80 fach.

V. Verwandte Selenitverbindungen

A. Das Kobaltselenit Monohydrat $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Diese Verbindung wurde in eigenen Untersuchungen^{65) 40)} erstmalig dargestellt und beschrieben. Sie entsteht primär, wenn man äquivalente Mengen CoCl_2 und SeO_2 in Wasser löst und durch tropfenweise Zugabe von verdünnter Natronlauge den pH -Wert auf 5-6 erhöht. Es bildet sich sofort eine gelartige, blauviolette Fällung, die beim Kochen nach etwa 5-10 Minuten in eine purpurviolette Kristallmasse mit schwachem Metallglanz übergeht. Das so erhaltene Produkt besteht aus mikroskopisch kleinen Nadelchen der Zusammensetzung $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, deren Debyeogramm jedoch nur wenige und sehr undeutlich ausgeprägte Röntgenreflexe zeigt, was auf ein stark fehlgeordnetes Kristallgitter hinweist. Ein wesentlich besseres Produkt wird erhalten, wenn man die Reaktionslösung der obigen Vorschrift mit der amorphen Fällung in einem zugeschmolzenen Glasrohr mehrere Stunden auf 120° - 130°C erhitzt. Dieses auf hydrothermale Wege erhaltene Produkt besteht aus millimetergroßen Nadeln, sein Debyeogramm zeigt stets scharf ausgebildete Reflexe.

Die Existenz dieser Monohydratstufe des Kobaltselenites ist nicht nur durch Analysen sondern auch thermogravimetrisch sichergestellt, da der Gewichtsverlust bei der Dehydratation genau 1 Mol H_2O entspricht.⁶⁵⁾

Das Monohydrat geht erst nach längerem Kochen, viel besser aber nach mehrstündigem Erwärmen auf $\text{ca. } 60^\circ\text{C}$, in das Dihydrat (Kobaltomenit) über, welches unter dem Mikroskop leicht an seinen charakteristischen, rubinroten monoklinen Prismen zu erkennen ist. (Abb. 4) Ein schwacher Überschuß von gelöstem SeO_2 begünstigt die Umwandlung zu Gunsten des Dihydrates.

Analysenwerte:	gef.: $28,7 \pm 0,15$ % Co	$39,0 \pm 0,3$ % Se
	theor.: 28,9 % Co	38,7 % Se

Aus einem hydrothermal synthetisierten Produkt wurden etwa 2 mg von Einkristallen, die unter dem Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Polarisatoren eine einheitliche Auslöschung zeigten, nach einem Mikroverfahren analysiert. Dabei wurde der Co-Gehalt

als Tributylammonium-Kobaltrhodanid extraktiv-photometrisch¹¹⁵⁾ ermittelt; von einer Selenbestimmung mußte abgesehen werden, da keine geeigneten Mikroverfahren hierfür bekannt sind. Es ergab sich ein Wert von $29,3 \pm 3$ % Co, was als hinreichende Gewähr für die Zusammensetzung der verlesenen Kristalle gemäß der Formel $\text{CoSeO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ angesehen werden kann. Zur Anfertigung der Röntgenaufnahmen nach der Äquator-Weissenberg- und Precession-Technik wurden mehrere vorzüglich ausgebildete Einkristalle ausgewählt. Dabei stellte sich überraschenderweise heraus, daß alle Kristalle trotz einheitlicher Auslöschung unter dem Polarisationsmikroskop ausnahmslos verzwillingt waren, was die Auswertung der Röntgenaufnahmen stark erschwerte. Folgende Daten können dennoch als gesichert angesehen werden:

Das $\text{CoSeO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ hat die Laue-Symmetrie $\text{mmm} - D_{2h}$ und folgende Gitterkonstanten

$$a = 8,45 \pm 0,02 \text{ \AA}, \quad b = 10,29 \pm 0,02 \text{ \AA}, \quad c = 7,90 \pm 0,015 \text{ \AA},$$

$$a : b : c = 0,8212 : 1 : 0,7677$$

Die systematischen Auslöschungen

(hkl)	keine Bedingungen
(Ok1)	keine Bedingungen
(00l)	keine Bedingungen
(h0l)	nur mit $h=2n$
(hk0)	nur mit $k=2n$
(h00) und (Ok0)	nur Reflexe gerader Ordnung

sind charakteristisch für die Raumgruppe

$$P m a b - D_{2h}(11) \quad (\text{Nr.57})$$

sofern die Auslöschungsbedingung (h0l) nur mit $h=2n$ auch tatsächlich erfüllt ist. Es wurden nämlich auf der entsprechenden Precession-Aufnahme parallel [010] auch einige höher indizierte Reflexe beobachtet, welche diese Bedingung verletzen. Es besteht jedoch der Verdacht, daß es sich hierbei gar nicht um (h0l)-Reflexe handelt, sondern um solche, die von der Zwillingskomponente ausgehend zufällig die Schichtlinienblende passieren

konnten. Sollten sie aber reell sein, sodaß für (h0l) keine Bedingung bestünde, so müßte das $\text{CoSeO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ der Raumgruppe

P m m b - $D_{2h}(5)$ (Nr.51)

angehören. Mit $Z=8$ Formeleinheiten in der Elementarzelle berechnet sich die röntgenographische Dichte $d_r=3,942 \text{ g/cm}^3$. Der pyknometrisch bestimmte Wert liegt mit $d_p=3,895 \text{ g/cm}^3$ zwar merklich niedriger, was aber sicher davon herrührt, daß zur Dichtebestimmung nicht die reineren, auf hydrothermale Wege dargestellten Produkte herangezogen wurden, weil hierfür nicht hinreichende Mengen zur Verfügung standen.

B. Das Nickelselenit Monohydrat $\text{NiSeO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

Die Existenz dieser ebenfalls in der Literatur noch nicht beschriebenen Verbindung ist bislang noch nicht gesichert, da die Bedingungen für eine Reindarstellung nicht ermittelt werden konnten. Wenn man analog zur Darstellung der entsprechenden Kobaltverbindung die so entstehende blaßgrüne Fällung kocht, entsteht bei einem pH -Wert von 5 nach etwa 10 Minuten das Dihydrat. Wird der pH -Wert beim Versetzen mit verdünnter NaOH zuvor bis in die Nähe des Neutralpunktes erhöht, so geht die amorphe Fällung auch nach mehrstündigem Kochen nicht in eine kristalline Phase über. Es erfolgt lediglich ein Zusammenballen und rascheres Absetzen der Fällung, die sich außerdem auch in seiner kräftig grünen Farbe deutlich vom Nickeloxid-Hydrat unterscheidet. Das abfiltrierte und getrocknete Produkt zeigt auf dem Debyeogramm neben diffusen Interferenzbereichen einige verschwommene Reflexe, die denen des $\text{CoSeO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ähneln. Vermutlich liegt hier neben viel röntgenamorphem basischen Selenit auch das Nickelselenit in der Monohydratstufe vor. Die Analysen konnten darüber keinen genauen Aufschluß geben. Alle Versuche, das Monohydrat analog zum $\text{CoSeO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ auf hydrothermale Wege zu erhalten, blieben erfolglos. Daher war es auch nicht möglich, mit Hilfe röntgenographischer Untersuchungen Strukturdaten zu ermitteln. Lediglich das Debyeogramm läßt strukturelle Übereinstimmungen mit dem $\text{CoSeO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ vermuten.

C. Das Zinkselenit Monohydrat $\text{ZnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Synthese dieser Verbindung ist in früheren Arbeiten bereits beschrieben⁶⁵⁾⁷⁸⁾⁷⁶⁾ und bereitet keine Schwierigkeiten. Es ist jedoch nach keiner dieser Vorschriften möglich, brauchbare Einkristalle zu gewinnen. Vielmehr erwiesen sich alle untersuchten Individuen als Viellinge, welche für Einkristallaufnahmen nicht geeignet waren. Auch läßt das Debyeogramm wegen der wenig deutlichen Röntgenreflexe einen hohen Fehlordnungsgrad im Kristallgitter vermuten. Da aus übersättigten Lösungen, welche Zn^{++} und SeO_3^{--} enthalten, bereits ab 60°C das wasserfreie Salz auskristallisiert, führten auch die Synthesen unter hydrothermalen Bedingungen nicht zum Ziel. Gewisse Übereinstimmungen der Debyeogramme lassen jedoch auf strukturelle Verwandtschaft mit dem $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ schließen.

Analysenwerte:	gef.: $30,8 \pm 0,15$ % Zn	$38,1 \pm 0,4$ % Se
	theor.: 31,1 % Zn	37,5 % Se

D. Das Manganselenit Monohydrat $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Darstellung des $\text{MnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kann in genau der gleichen Weise wie im Falle der entsprechenden Zinkverbindung vorgenommen werden. Ein sehr gut kristallisiertes Produkt erhält man, wenn man das Salz aus einer übersättigten Lösung bei etwa 80°C auskristallisieren läßt. Eine solche läßt sich leicht herstellen, wenn man eine nicht zu verdünnte Lösung von SeO_2 in H_2O in kleinen Portionen mit MnCO_3 versetzt. Das Monohydrat ist ein sandfarbenes Pulver und bildet mikroskopisch kleine Nadelchen. Wie die anderen Me(II) -Selenit Monohydrate neigt auch die Manganverbindung zur Ausbildung polykristalliner Viellinge, welche eine eindeutige röntgenographische Untersuchung nicht möglich machen. Das Debyeogramm deutet jedoch auf Isotypie mit dem analogen Kobaltsalz hin.

Analysenwerte:	gef.: $27,8 \pm 0,12$ % Mn	$40,2 \pm 0,3$ % Se
	theor.: 27,5 % Mn	39,5 % Se

E. Die wasserfreien Selenite CoSeO_3 , NiSeO_3 und MnSeO_3

Obwohl die hydratisierten Selenite bei höheren Temperaturen instabil werden und ihr Kristallwasser abgeben⁶⁵⁾, ist es im Falle des Co, Ni und Mn nicht möglich, aus wässriger Lösung die wasserfreien Salze zu erhalten. Hydrothermale Versuche mit Nickelsulfat und Natriumselenit lieferten bei 250°C ein hellgrünes, feinpulvriges Produkt, welches sich zwar als röntgenkristallin erwies, dessen Zusammensetzung jedoch nicht dem Ni-Se-Molverhältnis 1:1 entsprach. Vermutlich handelte es sich bei diesem Produkt um ein basisches Nickelselenit komplizierterer Zusammensetzung. Daher wurden die wasserfreien Selenite CoSeO_3 , NiSeO_3 und MnSeO_3 aus ihren Hydraten durch thermischen Abbau und anschließendem Tempern bei 400°-450°C dargestellt. Wie aus DTA-Untersuchungen⁶⁵⁾ hervorgeht, ist unter diesen Voraussetzungen ein röntgenkristallines, wasserfreies Selenit zu erwarten, da (mit Ausnahme des Nickels) bei diesen Temperaturen die Rekristallisation des dehydratisierten Produktes bereits stattgefunden hat und die SeO_2 -Abgabe erst oberhalb 450°C merklich einsetzt.

Das CoSeO_3 ist ein feines Pulver von blauvioletter Farbe, das NiSeO_3 ist gelbbraun während die Manganverbindung sandfarbenes Aussehen hat. Die Debyeogramme lassen auf strukturelle Identität untereinander schließen, mit Sicherheit jedoch im Falle des Kobalt- und Nickelselenites.

Wie im folgenden noch gezeigt wird, besteht bei den wasserfreien Seleniten wie beispielsweise auch bei den wasserfreien Sulfaten⁵⁹⁾ ein struktureller Dimorphismus in Form einer Tief- und Hochtemperatur-Modifikation. Bei den durch thermische Zersetzung ihrer Mono- oder Dihydrate gewonnenen CoSeO_3 , NiSeO_3 und MnSeO_3 dürfte die Tieftemperatur- oder α -Modifikation als die bei Zimmertemperatur stabilere Phase vorliegen. Da diese Darstellungsmethode aber die Bildung von Einkristallen ausschließt, bestand praktisch keine Möglichkeit, Strukturdaten zu ermitteln. Auch die von Espil²⁹⁾ beschriebene Methode erscheint wenig aussichtsreich, da die aus überschüssigem SeO_2 auskristallisierenden wasserfreien Selenite hygroskopisch sind.

F. Das wasserfreie Kupferselenit CuSeO_3

Auch von dieser Verbindung konnte die Existenz einer Hoch- und Tieftemperatur-Modifikation nachgewiesen werden. Die Tieftemperatur- oder α -Modifikation entsteht, wenn man $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welches oberhalb 170°C sein Kristallwasser verliert, einige Stunden bei ca. 400°C tempert. Das Produkt ist kräftig grün gefärbt und röntgenkristallin, sein Debyeogramm läßt auf Isotypie oder zumindest auf nahe strukturelle Verwandtschaft mit den analogen Kobalt- und Nickelverbindungen schließen.

Die Hochtemperatur- oder β -Modifikation läßt sich ohne Schwierigkeit auf hydrothermale Wege darstellen. Man verfährt am besten so, daß man bei Zimmertemperatur basisches Kupfercarbonat in kleinen Portionen in verdünnte SeO_2 -Lösung einträgt. Es soll aber dabei ein leichter Überschuß an SeO_3^{--} verbleiben. Nach anfänglich starker CO_2 -Entbindung wird ein Teil der in Lösung befindlichen Komponenten als $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auskristallisieren. Man dekantiert die überstehende Mutterlauge, die noch blau gefärbt sein soll und entfernt durch Rühren das noch gelöste CO_2 . Erhitzt man sie anschließend im zugeschmolzenen Glasrohr auf 160° - 200°C , so scheidet sich die Hochtemperaturmodifikation des CuSeO_3 in kleinen, dunkelgrünen Büscheln ab. Unter dem Mikroskop erkennt man kleine, olivgrüne Prismen. Arbeitet man bei Temperaturen um 300°C , so erhält man die gleiche Verbindung in Form flächenreicher, millimetergroßer Kristalle. Wichtig ist dabei jedoch, daß stets ein gewisser Überschuß an SeO_2 vorhanden ist, da sich sonst die von Geilmann und Wrigge⁴³⁾ beschriebenen basischen Verbindungen bilden können.

Bei der thermischen Zersetzung von $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ soll sich nach Seliwanowa et al.⁹¹⁾ ein basisches Selenit der Zusammensetzung $\text{CuO} \cdot \text{CuSeO}_3$ bilden, welches gleichfalls beim Erhitzen von CuSeO_3 auf 550°C entstehen soll.

Analysenwerte:	gef.: $33,5 \pm 0,02$ % Cu	$43,0 \pm 0,2$ % Se
	theor.: 33,4 % Cu	41,4 % Se

Die Zusammensetzung einzelner Einkristalle wurde durch Mikroanalysen ermittelt. So wurde bei einem Einkristall von 600 μ Gewicht ein Kupfergehalt von 37,0 % (33,4 % theor.) gefunden, was in Anbetracht der unvermeidbaren Fehlerbreite von ca. ± 3 % als hinreichende Gewähr anzusehen ist.

Von der β -Modifikation des CuSeO_3 wurden mit entsprechenden Einkristallen Äquator-Weissenberg-, equi-inclination-Weissenberg- und Precession-Aufnahmen parallel $[001]$, $[010]$ und $[100]$ angefertigt.

$\beta\text{-CuSeO}_3$ kristallisiert rhombisch mit den Gitterkonstanten

$$a = 7,00 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 12,23 \pm 0,015 \text{ \AA}, \quad c = 5,96 \pm 0,01 \text{ \AA},$$

$$a : b : c = 0,5726 : 1 : 0,4870$$

In der Elementarzelle befinden sich 8 Formeleinheiten. Die berechnete röntgenographische Dichte $d_r = 4,957 \text{ g/cm}^3$ stimmt hinreichend überein mit dem pyknometrisch bestimmten Wert $d_p = 4,89 \text{ g/cm}^3$.

Anhand der Röntgenaufnahmen wurde für das $\beta\text{-CuSeO}_3$ folgende Auslöschungsstatistik gefunden:

(hkl)	keine Bedingungen
(Ok1)	nur mit $l=2n$
(h01)	nur mit $h=2n$
(hk0)	nur mit $k=2n$
(h00), (Ok0) und (001)	nur Reflexe gerader Ordn.

Daraus ergibt sich für das $\beta\text{-CuSeO}_3$ die Raumgruppe

$$Pca b - D_{2h}(15) \quad (\text{Nr. 61})$$

Da für (hkl) keine zusätzlichen, speziellen Bedingungen gelten, besetzen alle Atome die allgemeine achtzählige Punktlage:

$$8(c): \quad x, y, z; \quad 1/2+x, 1/2-y, \bar{z}; \quad \bar{x}, 1/2+y, 1/2-z; \quad 1/2-x, \bar{y}, 1/2+z; \\ \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \quad 1/2-x, 1/2+y, z; \quad x, 1/2-y, 1/2+z; \quad 1/2+x, y, 1/2-z.$$

Versuche zur Strukturaufklärung dieser Verbindung konnten nicht zum Abschluß gebracht werden, da die Patterson-Synthesen parallel $[001]$ und $[100]$ äußerst schwierig zu interpretieren sind und nur Rückschlüsse auf die Schweratom-Positionen zulassen. Daher konnten die Positionen der Sauerstoffe für ein wahrscheinliches Koordinationspolyeder nicht gezielt gefunden werden. Die Patterson-Projektionen sind auf Abb. 18 und 19 wiedergegeben.

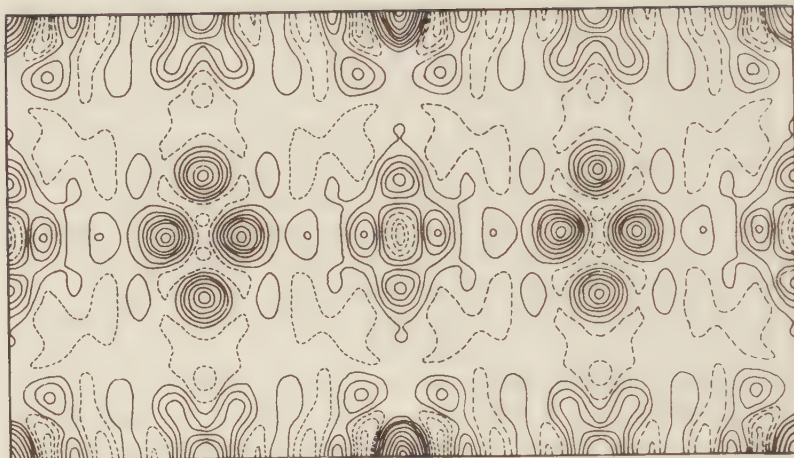


Abb.18: Patterson-Projektion von β -CuSeO₃ parallel [001]
Die negativen Bereiche sind durch unterbrochene
Linien abgegrenzt.



Abb.19: Patterson-Projektion von β -CuSeO₃ parallel [100]

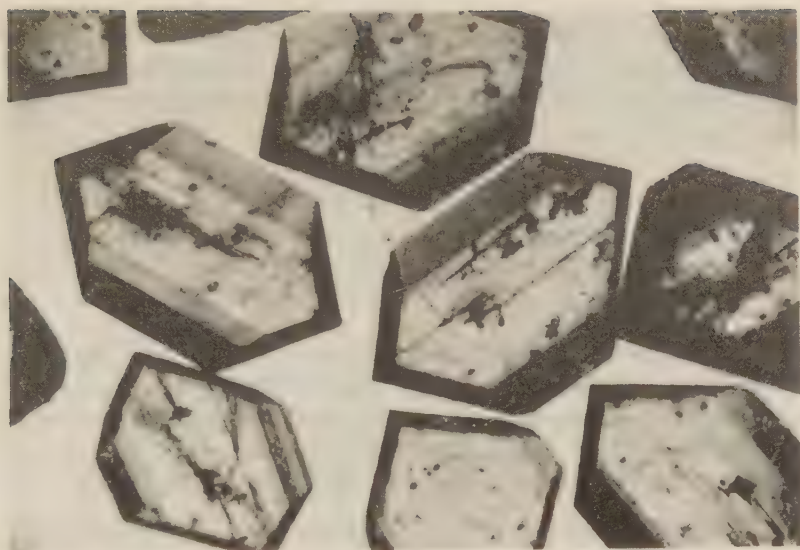


Abb.20: Hydrothermal synthetisierte Kristalle von $B-CuSeO_3$
bei etwa 50 facher Vergrößerung

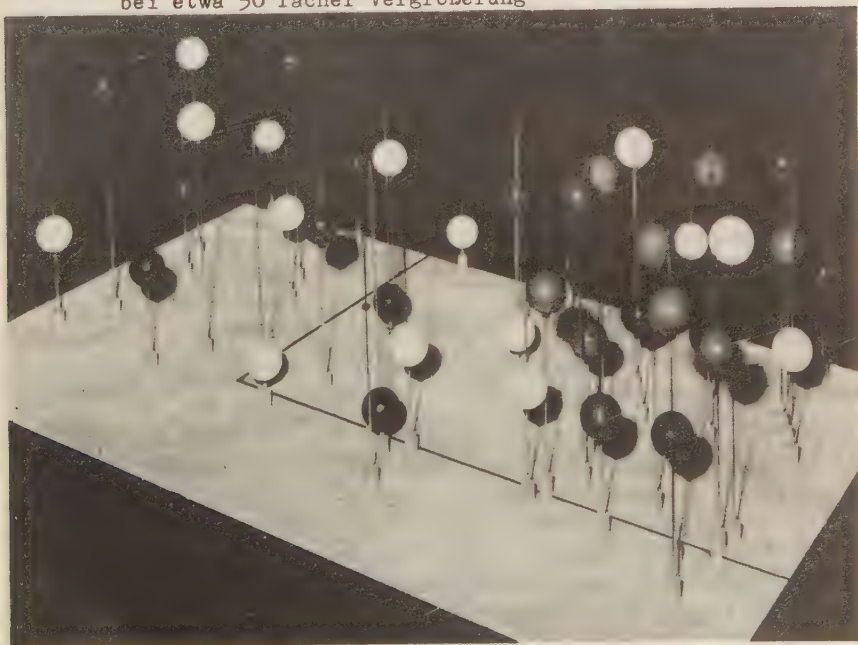


Abb.21: Strukturmodell von $B-CuSeO_3$ mit den angegebenen Schwer-
atomparametern und einer möglichen Sauerstoff-Anordnung

Folgende Schweratom-Parameter in die allgemeinen Punktlagen eingesetzt dürfen als angenäherter Strukturvorschlag angesehen werden, da sich zumindest für die "inneren Reflexe" eine gute Übereinstimmung von F_0 und F_c ergibt:

Schweratom	x	y	z
Se	0,05 ₃	0,400	0,135
Cu	0,09	0,150	0,09 ₅

Einzelheiten dieses Strukturvorschlages sind aus der Abb.21 zu ersehen. Die Selenatome sind durch helle Kugeln dargestellt, das Kupfer durch dunkle und die Sauerstoffe durch graue Kugeln. Der umrandete Teil der Fourier-Synthese entspricht der Projektion der Elementarzelle parallel [001].

G. Das wasserfreie Zinkselenit $ZnSeO_3$

In ihren Untersuchungen über die Zinkselenite haben Markowskij und Saposhnikow⁷⁶⁾ bereits die Existenz der α - und β -Modifikation des $ZnSeO_3$ erkannt und dieselben näher beschrieben. Ganz analog zu den schon beschriebenen wasserfreien Seleniten kann man das α - $ZnSeO_3$ leicht durch thermische Zersetzung des Zinkselenit Monohydrates erhalten. Da über diese Darstellungsmethode keine Einkristalle erhalten werden, konnten vom α - $ZnSeO_3$ keine Strukturdaten ermittelt werden. Das Debyeogramm läßt vermuten, daß das α - $ZnSeO_3$ in seiner Struktur merklich vom α - $CoSeO_3$ -Typ abweicht.

Die Synthese der Hochtemperaturmodifikation bietet keine Schwierigkeiten, da das β - $ZnSeO_3$ am leichtesten von allen wasserfreien Seleniten zugänglich ist. Aus jeder Zn^{++} -haltigen Lösung, welche SeO_3^{--} in leichtem Überschuß enthält, wird bei Temperaturen oberhalb 70°C nur β - $ZnSeO_3$ auskristallisieren. Die Konzentration kann dabei in weitesten Grenzen variieren.

So wurde beispielsweise durch Suspendieren von 2,1 g $ZnSeO_3 \cdot H_2O$ in 125 ml H_2O , welches ca. 1 g SeO_2 gelöst enthielt, nach 24-stündiger Behandlung bei 80°C rund 1 g eines sehr gut kristallisierten Produktes erhalten. Der Formenreichtum dieser Verbindung ist außergewöhnlich; am häufigsten treten kleine, rechteckige Plättchen auf. Unter den hier angegebenen Darstellungsbedingungen werden flache Doppelkeile erhalten, die sich

hervorragend zur Demonstration der Farben steigender Ordnung beim Interferenzkeil in der Polarisationsmikroskopie eignen, worüber bereits an anderer Stelle berichtet worden ist.⁶⁵⁾⁶⁶⁾

Analysenwerte: gef.: 34,1±0,02 % Zn 41,2±0,3 % Se
 theor.: 34,0 % Zn 41,1 % Se

Das Debyeogramm des β -ZnSeO₃ läßt keine strukturelle Ähnlichkeit mit dem β -CuSeO₃ vermuten. Dennoch müssen die beiden Strukturen einander sehr ähnlich sein, wie nähere Untersuchungen ergaben.

Mit Hilfe von Äquator-Weissenberg-, equi-inclination-Weissenberg-Aufnahmen um [100] sowie Precession-Aufnahmen parallel [010] und [001] wurden folgende Strukturdaten ermittelt:

Das β -ZnSeO₃ kristallisiert rhombisch mit den Gitterkonstanten

$a = 7,21 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $b = 12,05 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 6,24 \pm 0,01 \text{ \AA}$,

$a : b : c = 0,5983 : 1 : 0,5178$

Unter der Voraussetzung, daß sich 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle befinden, berechnet sich die röntgenographische Dichte $d_r = 4,712 \text{ g/cm}^3$ in sehr guter Übereinstimmung zu dem von Markowski und Saposhnikow⁷⁶⁾ gefundenen pyknometrischen Wert von $d_p = 4,71 \text{ g/cm}^3$.

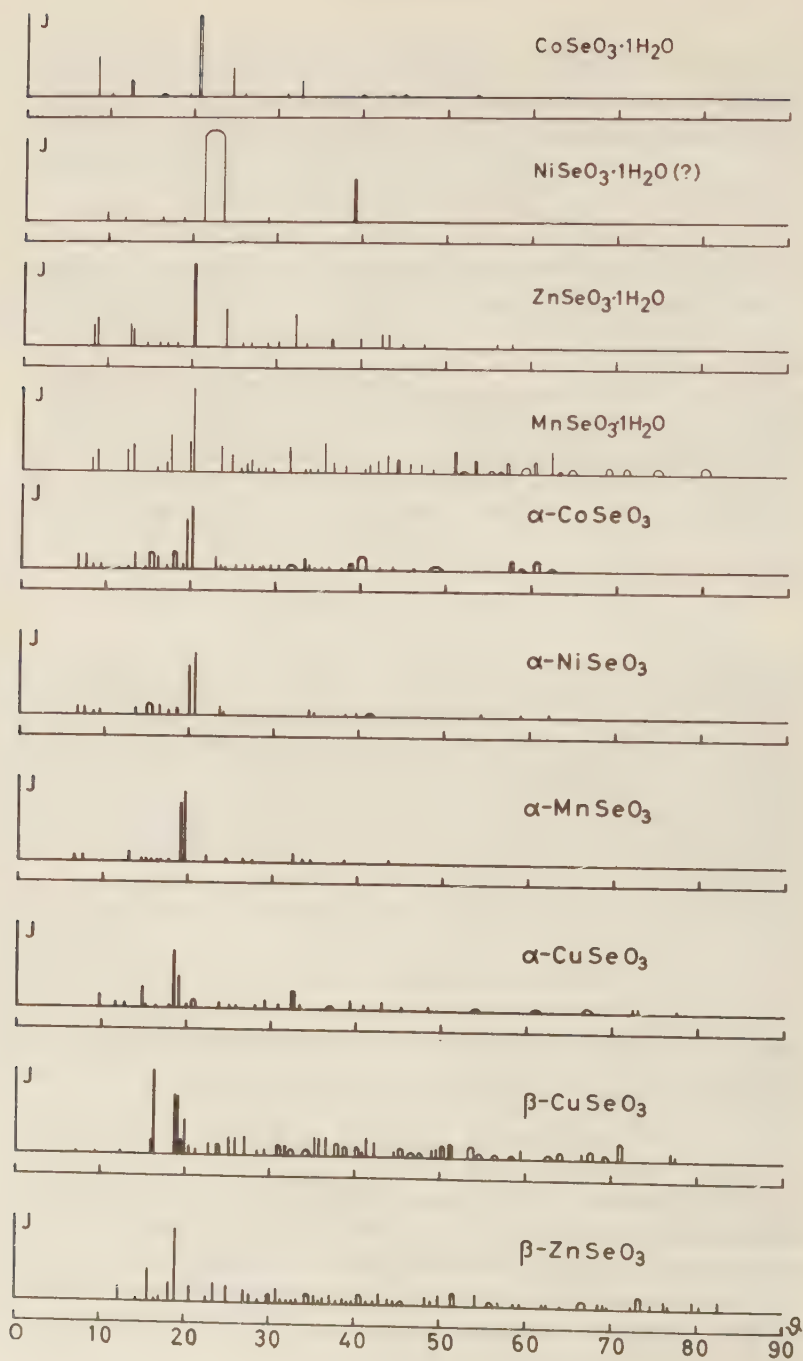
Folgende systematische Auslöschungen wurden beim β -ZnSeO₃ beobachtet:

(hkl)	keine Bedingungen
(0kl)	nur mit $l=2n$
(h0l)	nur mit $h=2n$
(hk0)	nur mit $k=2n$
(h00), (0k0) u. (00l)	nur Reflexe gerader Ordnung

Somit gehört auch das β -ZnSeO₃ der Raumgruppe

$P c a b - D_{2h}(15) \text{ (Nr.61)}$

an. Da außerdem für die Reflexe (hkl) keine speziellen Auslöschungsbedingungen hinzukommen, besetzen alle Atome die allgemeine achtzählige Punktlage. Da sich auch die Gitterkonstanten des β -ZnSeO₃ von denen des CuSeO₃ nur um einige Prozent unterscheiden, darf die Isotypie der beiden Verbindungen als sehr wahrscheinlich angesehen werden.



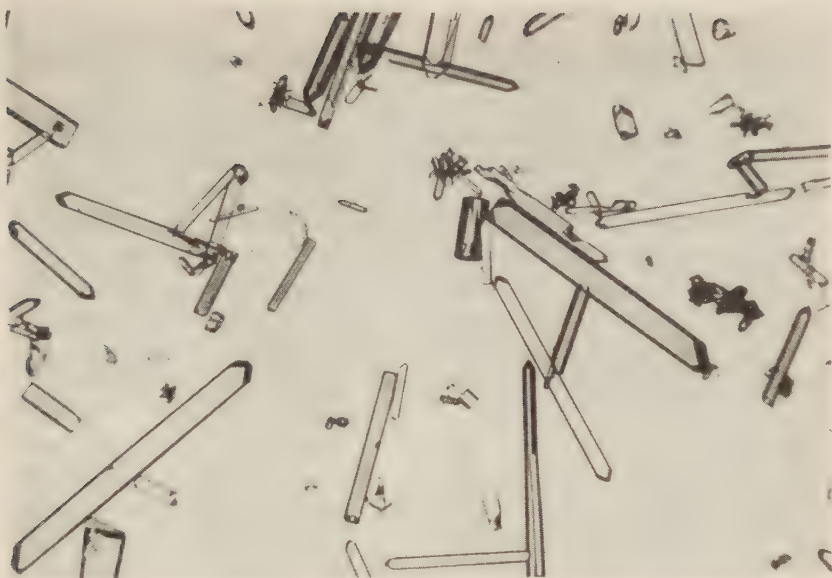


Abb.23: Mikrofoto von B-ZnSeO₃, typische Kristallformen bei ca. 80 facher Vergrößerung.

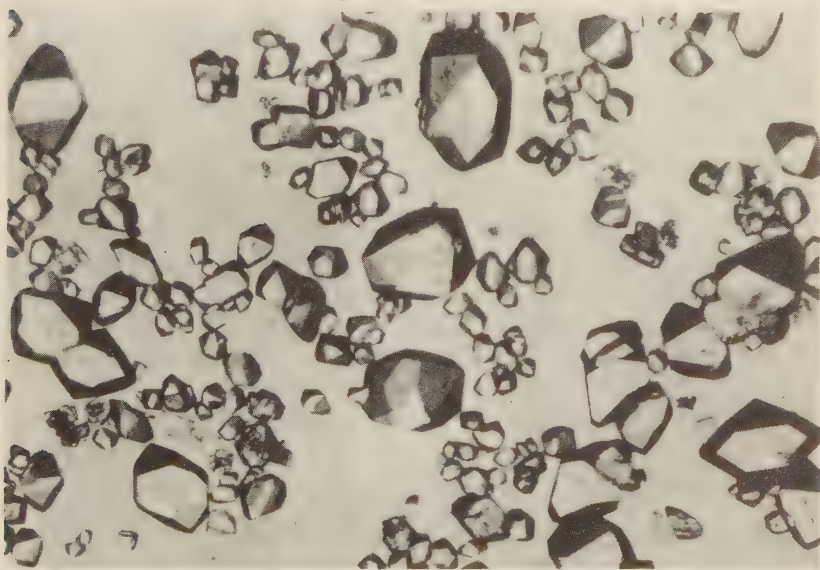


Abb.24: Typische Kristalle von ZnSe₂O₅·3H₂O bei etwa 20 facher Vergrößerung.

H. Die Diselenite $\text{CoSe}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSe}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnSe}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Die Metall(II)-Selenite mit dem Metall-Selen-Molverhältnis 1:2 sollen hier formal als "Diselenite" mit dem Anion $\text{Se}_2\text{O}_5^{--}$ bezeichnet werden, obwohl von vielen Autoren auch die Bezeichnung "saure" oder "Hydrogenselenite" benutzt wird. Da aber über die Struktur dieser sehr wenig untersuchten Verbindungen noch nichts bekannt ist, bleibt es vorläufig freigestellt, zwischen den Formulierungen $\text{MeSe}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Me}(\text{HSeO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu wählen. Da die Bruttoschreibweise aber besser die Tendenz des Selens wiedergibt, Polyanionen zu bilden (Tri- und Tetrasele-nite!), wurde ihr hier der Vorzug gegeben.

In früheren eigenen Untersuchungen⁶⁵⁾ wurde bereits über Darstellungsweisen und Eigenschaften einiger Diselenite berichtet. Die vorliegende Arbeit befaßt sich nur mit den Diseleniten von Kobalt, Nickel und Zink. Die Darstellung der Einkristalle wurde in allen drei Fällen folgendermaßen vorgenommen: In eine möglichst konzentrierte Lösung von SeO_2 in staubfreiem, bidestilliertem Wasser trägt man in kleinen Portionen das entsprechende Me(II)-carbonat ein, dekantiert die leicht sirupöse Lösung von etwa entstandenem Selenit Dihydrat und überläßt sie in einer bedeckten Kristallisierschale sich selbst. Im Verlauf einiger Tage bilden sich dann die Diselenite in einzelnen Kristallen, die an ihren charakteristischen Formen und an ihrer hohen Doppelbrechung⁶⁵⁾ leicht unter dem Mikroskop zu erkennen sind. Am sichersten und schnellsten gelingt die Synthese des Zinkdiselenites¹⁸⁾, während sich im Falle des Nickels der Kristallisationsprozeß oft hartnäckig unter Übersättigung verzögert. In solchen Fällen wirkt sich eine Temperaturerhöhung auf etwa 70° - 80°C begünstigend aus. Die Kristalle müssen nach dem Herauspräparieren vorsichtig mit einer Präpariernadel von Mutterlauge-
resten befreit werden, auf keinen Fall dürfen sie jedoch mit Wasser in Berührung kommen, da sonst Zersetzung eintreten würde.

Analysenwerte:

1) Kobaltdiselenit:	gef.: $16,75 \pm 0,1$ % Co,	$44,6 \pm 0,3$ % Se
	theor.: 16,8	% Co, 45,0 % Se

2) Nickeldiselenit: gef.: $16,7 \pm 0,05$ % Ni, $44,8 \pm 0,3$ % Se
 theor.: 16,7 % Ni, 45,0 % Se

3) Zinkdiselenit: gef.: $18,4 \pm 0,1$ % Zn, $44,6 \pm 0,3$ % Se
 theor.: 18,3 % Zn, 44,2 % Se

Mit Hilfe entsprechender Einkristalle wurden von allen drei Diseleniten Drehkristallaufnahmen, Äquator-Weissenberg-, equi-inclination-Weissenberg- sowie Laue- und Precession-Aufnahmen parallel $[100]$, $[010]$ und $[001]$ angefertigt.

Allen drei Verbindungen ist neben der Laue-Symmetrie $2/m$ folgende Auslöschungsstatistik eigen: (c-Achse = Drehachse)

(hkl) nur mit $h+l=2n$
 (h0l) nur mit $h=2n$ und $l=2n$
 (h00), (0k0) und (00l) nur Reflexe gerader Ordnung

Danach kristallisieren Kobalt-, Nickel- und Zinkdiselenit Trihydrat monoklin und gehören zur Raumgruppe

$B 2_1/a$ - $C_{2h}(5)$ (Nr.14)

Das $CoSe_2O_5 \cdot 3H_2O$ besitzt folgende Gitterdimensionen:

$a = 12,68 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 6,87 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 8,37 \pm 0,01 \text{ \AA}$,
 $\beta = 82^\circ 37' \pm 0,1^\circ$

$a : b : c = 1,84570 : 1 : 1,21834$

Mit einem Molekulargewicht von 350,86 und 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle berechnet sich die röntgenographische Dichte zu $d_r = 3,222 \text{ g/cm}^3$. Die pyknometrisch bestimmte Dichte liegt bei $3,130 \text{ g/cm}^3$.⁺⁾

Für das $NiSe_2O_5 \cdot 3H_2O$ wurden folgende Gitterdaten ermittelt:

$a = 12,55 \pm 0,015 \text{ \AA}$, $b = 6,87 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 8,36 \pm 0,01 \text{ \AA}$,
 $\beta = 82^\circ 46' \pm 0,1^\circ$

⁺⁾ Die experimentell ermittelten Dichtewerte dürften wegen mangelnder Reinheit infolge der leichten Zersetzlichkeit der Diselenite ausnahmslos etwas zu niedrig liegen.

$$a : b : c = 1,8268 : 1 : 1,2169$$

Setzt man die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle $Z=4$, so berechnet sich bei einem Molekulargewicht von 350,67 die röntgenographische Dichte zu $d_r = 3,257 \text{ g/cm}^3$. Der experimentell bestimmte Wert beträgt $d_p = 3,170 \text{ g/cm}^3$.

Die Gitterdimensionen für das $\text{ZnSe}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ betragen

$$a = 12,67 \pm 0,015 \text{ \AA}, \quad b = 6,89 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 8,38 \pm 0,01 \text{ \AA},$$

$$\beta = 82^\circ 33' \pm 0,1^\circ$$

$$a : b : c = 1,8389 : 1 : 1,2163$$

Mit $Z=4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle errechnet sich bei einem Molekulargewicht von 357,33 die röntgenographische Dichte zu $d_r = 3,271 \text{ g/cm}^3$ in guter Übereinstimmung mit dem pyknometrisch bestimmten Dichtewert $d_p = 3,212 \text{ g/cm}^3$.

Wegen der gleichen Raumgruppenzugehörigkeit und der minimalen Unterschiede in den Gitterdimensionen sind die drei Diselenite $\text{CoSe}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSe}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnSe}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ untereinander isotyp. Dies war von vornherein zu vermuten, da sich die Kristalle im Habitus ihrer Makrosymmetrie bis auf die kationenbedingte Färbung zum Verwechseln ähnlich sind. Dasselbe geht aus einem Vergleich ihrer Debyeogramme hervor:

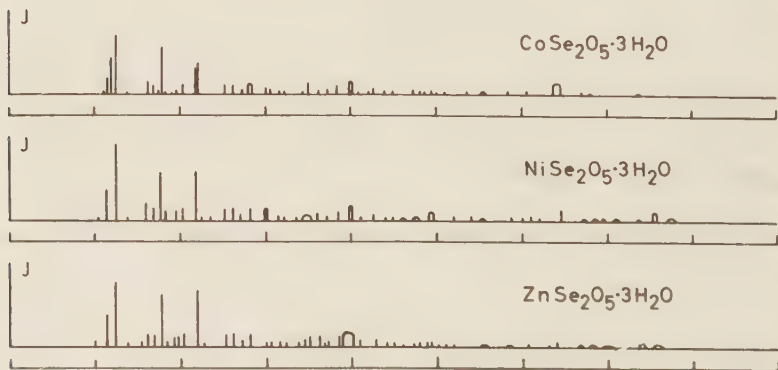


Abb. 25: Strichdiagramme der Diselenite (Fe/Mn-Strahlung)

Über die extrem hohe Doppelbrechung, die ebenso allen drei Verbindungen eigen ist, wurde bereits an anderer Stelle⁶⁵⁾ berichtet.

$\text{CoSe}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSe}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnSe}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bilden eine isostrukturelle Reihe, für welche die Bedingungen der "Strukturchemischen Volumenregel" von Gattow³⁷⁾³⁸⁾ gut erfüllt sind:

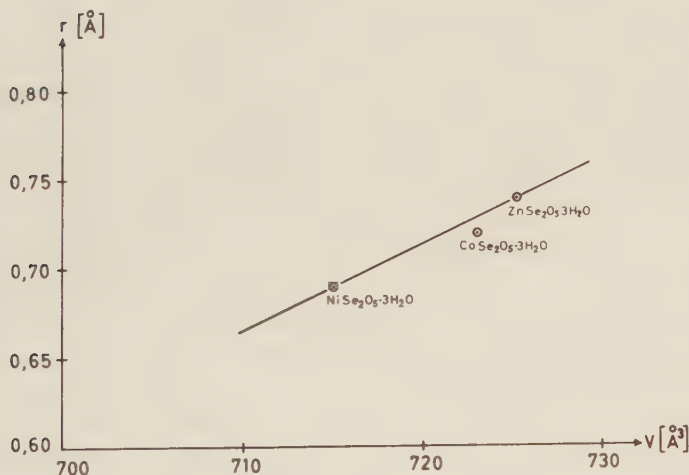


Abb. 26: Anwendung der "Strukturchemischen Volumenregel" auf die isostrukturelle Reihe der Diselenite.

Wie bereits erwähnt, liegen über die Diselenite bislang noch keine Strukturuntersuchungen vor. An verwandten Verbindungen ist lediglich die Struktur des Mineralen Denningit⁷⁴⁾¹⁰⁴⁾¹⁰⁵⁾ ($\text{Mn, Ca, Zn} \text{Te}_2\text{O}_5$ und des NaHSeO_3 ²³⁾ bekannt. Analogien in der Strukturchemie des Selens und Tellurs werden im Folgenden noch ausführlich diskutiert; dennoch sei vorweggenommen, daß die $\text{Se}_2\text{O}_5^{--}$ -Gruppen sehr wahrscheinlich ebenfalls isolierte Einheiten, bestehend aus zwei über ein gemeinsames Sauerstoffatom verbundenen trigonalen Pyramiden, bilden. Gegebenheiten der Raumgruppe $\text{C}_{2h}(5)$ und der Umstand, daß sich 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle befinden, lassen vermuten, daß ein Teil der Schweratome spezielle Punktlagen besetzt.

VI. Natürlich vorkommende und synthetische Tellurite

A. Telluritminerale

Ebenso wie die natürlich vorkommenden Selenite sind auch die Telluritminerale ausgesprochen selten. Noch bis vor kurzem waren lediglich drei natürliche Telluritverbindungen in Tabellenwerken¹⁰¹⁾ beschrieben; erst in jüngster Zeit wurden von Mandarino et al.⁷²⁾⁷³⁾ vier weitere gefunden und untersucht. Der Übersicht wegen seien die wichtigsten Vertreter dieser Mineralgruppe hier kurz aufgeführt:

- 1) Der Teineit, von Yosimura¹¹⁰⁾ 1939 entdeckt und als $10 \text{ CuTeO}_4 \cdot 3 \text{ CuSO}_4 \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$ formuliert, darf als klassischer Vertreter angesehen werden. Seine wahre Zusammensetzung wurde 1960 von Zemann und Zemann¹¹²⁾¹¹³⁾ als $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erkannt. Die von den gleichen Autoren durchgeführte Strukturberechnung¹¹³⁾ ergab, daß der Teineit die gleiche Kristallstruktur besitzt wie der zwei Jahre zuvor von Gattow (34) aufgeklärte Chalkomenit $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ²⁷⁾. Durch die kürzlich gelungene Synthese von kristallinem $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (67) ist der Teineit außer dem Tellurit⁸⁾ TeO_2 zur Zeit das einzige Telluritmineral, das synthetisch zugänglich ist.
- 2) Der Mackayit, ein Eisentellurit, 1944 von Fron del und Pough³³⁾ gefunden und als $\text{Fe}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ beschrieben. Es kristallisiert ditetragonal-dipyramidal; die Gitterdaten sind ebenfalls mitgeteilt.
- 3) Der Emmonsit, ebenfalls ein Eisentellurit, welches die Zusammensetzung $\text{Fe}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ haben soll. Das Mineral wird von Hillebrand als monoklin oder orthorhombisch beschrieben⁹³⁾ und ist ansonsten noch nicht näher untersucht worden.
- 4) Der Denningit, ein Ditellurit, das 1963 von Mandarino et al.⁷⁴⁾ als $(\text{Mn}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mg})\text{Te}_2\text{O}_5$ formuliert und näher untersucht wurde. Die Struktur dieses Minerals wurde 1964 von Walitzi¹⁰⁴⁾¹⁰⁵⁾ aufgeklärt.
- 5) Der Spiroffit, von Mandarino et al.⁷⁰⁾⁷²⁾⁷⁴⁾⁷⁵⁾ als ein Tri-tellurit $(\text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ca})_2\text{Te}_3\text{O}_8$ formuliert und näher untersucht. Nach Hanke⁴⁹⁾ soll die Struktur des Spiroffit prinzipiell

der von synthetischem $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$, welches durch Zusammen-schmelzen der Oxide von dem gleichen Autor dargestellt wurde, entsprechen.

- 6) Ein Zinktellurit oder -tellurat, von Mandarino et al.⁷²⁾⁷³⁾ entdeckt, bislang aber noch nicht eingehender untersucht.
- 7) Ein Eisentellurit oder -tellurat, ebenfalls von Mandari-no et al.⁷²⁾ erstmals beschrieben, jedoch auch noch nicht näher untersucht.

Da es leider nicht möglich war, Proben der aufgeführten Minerale zu bekommen, konnten keine diesbezüglichen Untersuchungen durchgeführt werden. Da außerdem bis zu Beginn der vorliegenden Arbeit auch nicht ein einziges Schwermetall-Tellurit in geeigneter kristalliner Form zugänglich war, wurden zahlreiche Versuche zu solchen Synthesen unternommen.⁴⁰⁾⁶⁷⁾

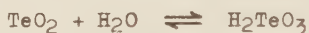
B. Synthetische kristalline Kupfertellurite

Wie eingangs bereits erwähnt, sind die ersten Tellurite schon von Berzelius¹²⁾⁻¹⁵⁾ dargestellt worden, dennoch sind sie seither so gut wie völlig unbeachtet geblieben. Vor allem die Schwermetall-Tellurite bieten wenig Anreiz für Untersuchungen, da sie ausnahmslos als flockige, amorphe Fällungen anfallen, die in ihrer Stöchiometrie schwierig zu definieren sind. Eine Reihe dieser Verbindungen wurde 1913 von Lenher und Wolesensky⁶²⁾ synthetisiert und beschrieben. In neuerer Zeit waren basische Kupfertellurite Gegenstand von Untersuchungen zwecks Reinigung technischer Tellurabfälle von Jakowlewa und Ganelina.⁵⁴⁾⁵⁵⁾ Ein wasserfreies kristallines Kupfertellurit wird erstmalig von Jakowlewa und Troizkij⁵⁶⁾ beschrieben, welches durch Verschmelzen von CuO und TeO_2 bzw. von CuSO_4 und TeO_2 erhalten wurde. Es werden jedoch außer Leitfähigkeiten und Dichte keine weiteren Daten mitgeteilt.

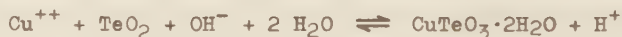
Auch zahlreiche eigene Versuche, die vor allem die Synthese von Teineit zum Ziel hatten, blieben lange Zeit erfolglos. Die Schwierigkeit lag einfach darin, daß für Strukturuntersuchungen geeignete Kristalle nur aus wässrigen Lösungen unter hydrothermalen Bedingungen zu erwarten waren. In saurem bis neutralen Milieu ist aber das TeO_2 praktisch unlöslich, erhöht man andererseits den pH -Wert, so reagieren die Schwermetall-Kationen

augenblicklich unter Bildung der entsprechenden Hydroxide oder Oxid-Hydrate, die beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in Oxide übergehen. Folgende Darstellungsbedingungen⁶⁷⁾ führten schließlich zum Erfolg:

Suspendiert man in einer wässrigen CuSO_4 -Lösung im Molverhältnis 1:1 feinstgepulvertes TeO_2 , so daß die Konzentration der eingesetzten Substanzmengen 0,1 m nicht übersteigt, und erhitzt anschließend die Reaktionsmischung im Bombenrohr 1 - 2 Tage auf ca. 310°C , so scheidet sich nach dem Abkühlen im Verlauf von Wochen bis Monaten der Teineit in leuchtend blauen Nadeln ab. Der pH -Wert soll bei 6 - 6,5 liegen. Die Ausbeute des Produktes, welches mikrokristallin anfällt, ist verhältnismäßig gering, da selbst bei höheren Temperaturen das Gleichgewicht der Reaktion für das eingesetzte TeO_2 noch praktisch vollständig nach links verschoben ist:



Bezieht man jedoch den Zeitfaktor in die Rechnung ein, so reagiert das System, wenn auch sehr langsam, unter Bildung von thermodynamisch stabilem $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ etwa im Sinne folgender Bruttogleichung:



Ändert man die Darstellungsbedingungen des $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dahingehend ab, daß man bei höherer Konzentration (0,5 - 1 m) und unter Einsatz eines leichten Überschusses an CuSO_4 den pH -Wert der Reaktionslösung mit verdünnter KOH auf etwa 8,0 erhöht, so kristallisiert bereits während der hydrothermalen Behandlung (300° - 310°C , 24 Std.) oder beim Abkühlen das basische Kupfer-(II)-Tellurit CuOCuTeO_3 in Form dunkelolivgrüner Nadeln aus, die meist zu kleinen Büscheln zusammengewachsen sind.

Da das $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Endprodukt mit viel ungelöstem TeO_2 anfällt, wurde aus Mangel an Reinsubstanz auf analytische Untersuchungen verzichtet, zumal die Zusammensetzung ohnehin als gesichert anzusehen ist.

Unter dem Polarisationsmikroskop konnte der in der Literatur²⁵⁾ für Teineit beschriebene Dichroismus von gelblich-grün nach indigoblau bestätigt werden. (Vergl. auch Abb.28)

Das $\text{Cu}_2\text{O}(\text{TeO}_3)$ dagegen, welches in größeren Mengen anfällt und durch häufiges Aufschlämmen und Dekantieren leichter rein isoliert werden kann, wurde zunächst röntgenfluoreszenzspektroskopisch auf seine Zusammensetzung hin untersucht. Das Ergebnis ließ auf ein Cu-Te-Verhältnis von 2:1 schließen. Danach wurde nach den bereits beschriebenen Methoden eine Mikroanalyse zur Kupferbestimmung mit einigen unter dem Mikroskop verlesenen, sehr reinen Kristallen durchgeführt. Bei einer Einwaage von etwa 2 mg ergab sich ein Kupfergehalt von 37,5 %, was bei einer experimentellen Fehlerbreite von $\pm 2 \%$ dem theoretischen Wert von 39,8 % doch recht nahekommt.

Ein Testversuch zur Abschätzung des spezifischen Gewichtes durch Beobachten Absinkgeschwindigkeit in Clericis-Lösung (Thallium(I)-formiat u.-malonat) läßt auf einen Dichtewert $4,035 \text{ g/cm}^3$ für das $\text{Cu}_2\text{O}(\text{TeO}_3)$ schließen.

Da in beiden Fällen sehr geeignete Kristalle vorlagen, konnte sowohl das $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als auch das $\text{Cu}_2\text{O}(\text{TeO}_3)$ mit Drehkristallaufnahmen, Äquator-Weissenberg-, equi-inclination-Weissenberg- sowie Laue- und Precession-Aufnahmen parallel $[100]$, $[010]$ und $[001]$ röntgenographisch untersucht werden.

$\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert rhombisch mit den Gitterdimensionen

$$a = 6,61 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 9,61 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 7,43 \pm 0,01 \text{ \AA},$$

$$a : b : c = 0,6884 : 1 : 0,7732$$

Die Gitterdimensionen des Teineit werden von Zemann und Zemann (113) vergleichsweise wie folgt angegeben:

$$a = 6,63 \text{ \AA}, \quad b = 9,61_5 \text{ \AA}, \quad c = 7,43_3 \text{ \AA}.$$

Demzufolge stimmen die Gitterdimensionen des synthetischen $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit den an natürlichem Teineit erhaltenen Werten sehr gut überein.

Die röntgenographische Dichte berechnet sich mit $Z=4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle zu $d_r=3,86 \text{ g/cm}^3$. Die experimentell ermittelte Dichte wird von Yosimura¹¹⁰⁾ mit $d_p=3,80 \text{ g/cm}^3$ angegeben.

In Übereinstimmung zu den Angaben von Zemann und Zemann¹¹³⁾ führen die beobachteten systematischen Auslöschungen auf die Raumgruppe

$$P 2_1 2_1 2_1 - D_2(4) \quad (\text{Nr.19})$$

Damit ist die Isotypie zwischen Teineit und Chalkomenit auch durch die Synthese des $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bestätigt.

Das basische Salz $\text{Cu}_2\text{O}(\text{TeO}_3)$ besitzt ebenfalls rhombische Symmetrie:

$$a = 7,26 \pm 0,015 \text{ \AA}, \quad b = 16,02 \pm 0,03 \text{ \AA}, \quad c = 6,35 \pm 0,01 \text{ \AA},$$

$$a : b : c = 0,4532 : 1 : 0,3966$$

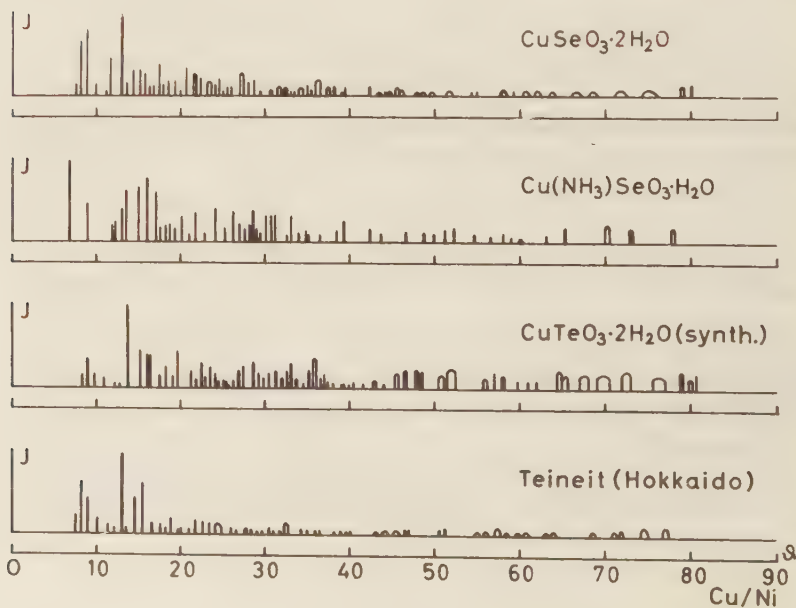
Mit den beobachteten systematische Auslöschungen

- (hkl) keine Bedingungen
- (hk0) keine Bedingungen
- (h00) alle Ordnungen
- (0kl) nur mit $k=2n$
- (h0l) nur mit $l=2n$

gehört das $\text{Cu}_2\text{O}(\text{TeO}_3)$ zur Raumgruppe

$$P \ 2_1/n \ 2_1/m \ 2_1/a \ - \ D_{2h}(16) \ (\text{Nr.62})$$

Mit $Z=8$ Formeleinheiten in der Elementarzelle berechnet sich die röntgenographische Dichte zu $d_r = 5,73 \text{ g/cm}^3$.



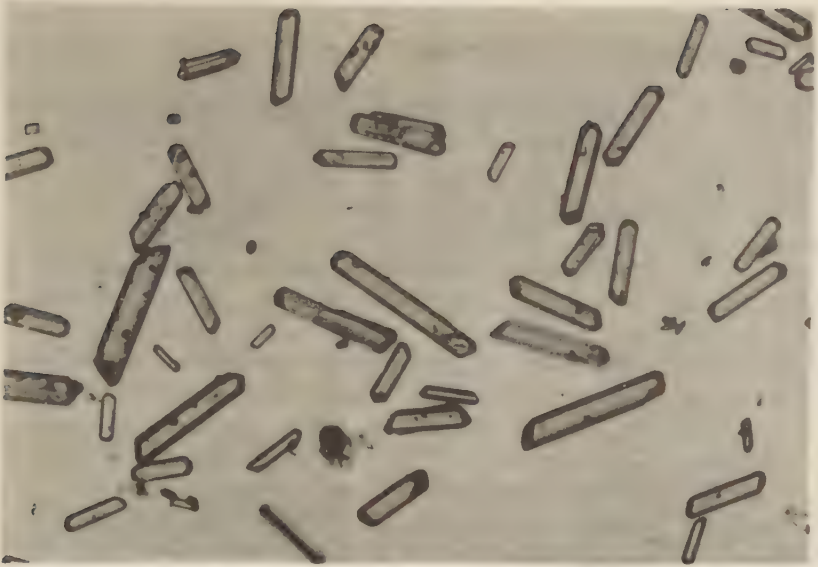


Abb.28: Synthetisches $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei etwa 80 facher Vergr.

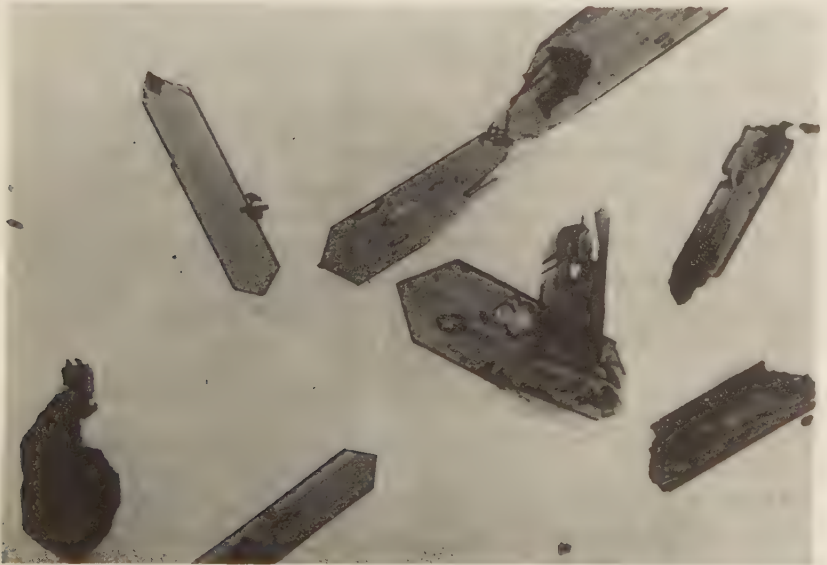


Abb.29: Typische Kristalle von synthetischem $\text{CoTeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei etwa 50 facher Vergrößerung.

C. Die synthetischen Kobalttellurite

Die Synthese dieser Verbindungen⁴⁰⁾ stellt einen weiteren Fortschritt in der präparativen Chemie der Schwermetall-Tellurite dar.

Wollte man üblicherweise davon ausgehen, CoSO_4 mit der äquivalenten Menge K_2TeO_3 -Lösung umzusetzen, so bestünde das Produkt stets aus flockigen Fällungen, die sich weder durch längeres Kochen, noch durch anhaltendes Tempern in eine röntgenkristalline Phase überführen ließen. Setzt man jedoch 0,3 - 0,5 m Lösungen von CoSO_4 und K_2TeO_3 in äquivalenten Mengen bei einem pH -Wert von ca. 6,0 hydrothermalen Bedingungen aus (300° - 310°C ; 1-2 Tage), so erhält man ohne Schwierigkeiten $\text{Co}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ in leuchtend violetten Nadeln, die wie das $\text{Cu}_2\text{O}(\text{TeO}_3)$ häufig zu kleinen Büscheln verwachsen sind. Bei etwas niedrigeren Temperaturen (250° - 280°C) scheint die Bildung des $\text{CoTeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ begünstigt zu sein; meist jedoch fallen beide Phasen gleichzeitig an. Das Monohydrat bildet zum Unterschied rubinrote, stark dichroitische (blaurot nach weinrot), flache Prismen, die sich unter dem Mikroskop einwandfrei erkennen und abtrennen lassen. (Abb.29)

Außerdem ist eine große Ähnlichkeit mit dem $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gar nicht zu übersehen.

Röntgenfluoreszenzspektroskopische und mikroanalytische Untersuchungen erbrachten lediglich Hinweise für das Co-Se-Molverhältnis der beiden Verbindungen. Die wahre Zusammensetzung wurde über die röntgenographischen Daten ermittelt.

Zur Ermittlung der Strukturdaten wurden von beiden Verbindungen Drehkristallaufnahmen, Äquator-Weissenberg-, equi-inclination-Weissenberg- sowie Laue- und Precession-Aufnahmen parallel $[100]$, $[010]$ und $[001]$ angefertigt.

Das $\text{Co}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ kristallisiert monoklin mit den Gitterkonstanten

$$a = 12,68 \pm 0,02 \text{ \AA}, \quad b = 5,20 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 11,62 \pm 0,02 \text{ \AA},$$

$$\beta = 80^\circ 53' \pm 0,1^\circ$$

$$a : b : c = 2,4385 : 1 : 2,2346$$

Setzt man ein Molekulargewicht von 628,66 voraus, so berechnet sich bei $Z=4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle die röntgeno-

graphische Dichte zu $d_r = 5,518 \text{ g/cm}^3$.

Folgende Reflexe wurden beobachtet und indiziert

- (hkl) nur mit $h+k=2n$
- (h0l) nur mit $h=2n$ und $l=2n$
- (h00), (0k0) und (00l) nur Reflexe gerader Ordnung

Diese Auslöschungsstatistik führt zu der Raumgruppe

$$C 2/c - C_{2h}(6) \quad (\text{Nr.15})$$

Das $\text{CoTeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hat die Laue-Symmetrie $D_{2h} - \text{mmm}$. Es kristallisiert rhombisch mit den Gitterdimensionen

$$a = 8,45 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 10,23 \pm 0,015 \text{ \AA}, \quad c = 7,47 \pm 0,01 \text{ \AA},$$

$$a : b : c = 0,82597 : 1 : 0,73015$$

Legt man $Z = 8$ zugrunde, so berechnet sich die röntgenographische Dichte zu $d_r = 5,198 \text{ g/cm}^3$.

Ganz analog zum $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden folgende systematische Auslöschungen beobachtet:

- (hkl) keine Bedingungen
- (0kl) keine Bedingungen
- (h0l) nur mit $h=2n$
- (hk0) nur mit $k=2n$
- (h00) und (0k0) nur Reflexe gerader Ordnung
- (00l) keine Bedingungen

Das $\text{CoTeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gehört demnach ebenfalls zur Raumgruppe

$$P b c m - D_{2h}(11) \quad (\text{Nr.57})$$

D. Das synthetische Zinktellurit $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$

Analog zu den Versuchen, Kupfer- und Kobalttellurite auf hydrothermale Wege zu synthetisieren, wurden auch solche mit ZnSO_4 - und K_2TeO_3 -Lösungen vorgenommen. Bereits bei einer Temperatur von ca. 150°C resultierte ein weißes, feinkristallines Produkt, dessen Debyeogramm eine sehr große Ähnlichkeit mit dem des $\text{Co}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ aufwies. Aus einem Vergleich der Äquator-Weissenberg-Aufnahmen konnte jedoch die Isotypie der beiden Verbindungen

mit Sicherheit nachgewiesen werden. Aus einem Vergleich der Debyeogramme geht hervor, daß dieses Zinktellurit mit der von Hanke⁴⁹⁾ durch Zusammenschmelzen der Oxide synthetisierten Verbindung identisch ist, wenngleich auch die über das Debyeogramm nach der Methode von Gattow und Piotter⁴¹⁾ gewonnenen Gitterdimensionen etwas niedriger als die von Hanke⁴⁹⁾ mitgeteilten Werte liegen.

Wie die analoge Kobaltverbindung gehört das $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ laut Auslöschungsstatistik zur Raumgruppe C 2/c.

Die von Hanke⁴⁹⁾ durchgeführte Strukturaufklärung des synthetischen $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ läßt weitere Aufschlüsse über die Strukturen ähnlicher Telluritminerale erwarten.

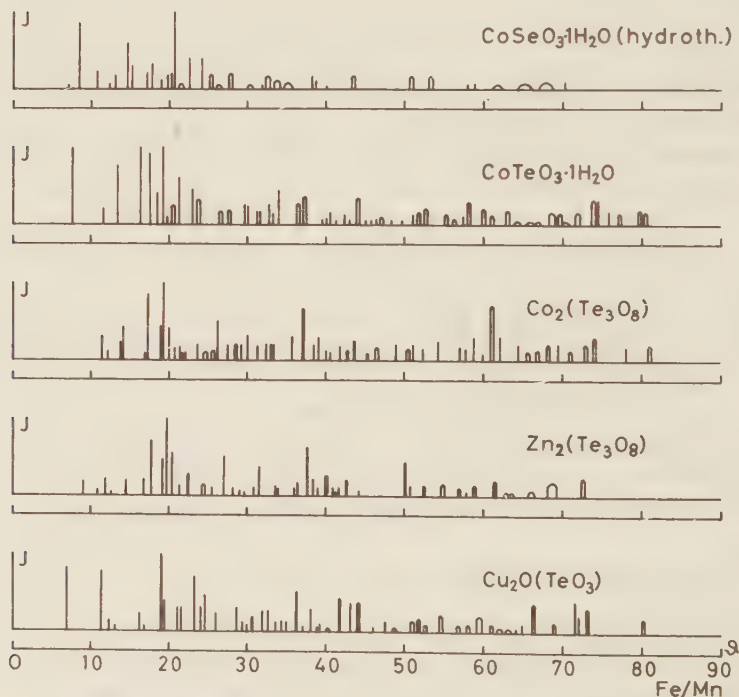


Abb.30: Strichdiagramme von synthetischen Telluritverbindungen

VII. Isostrukturelle Beziehungen der Chalkogenit-Verbindungen

Obwohl vor allem in der Kristallchemie des Tellurs noch große Lücken zu schließen sind, zeichnet sich bereits eine Tendenz ab, inwieweit man die Struktureigenschaften der Me(II)-Sulfite, -Selenite und -Tellurite unter übergeordneten Gesichtspunkten diskutieren kann.

Aus einer derartigen Struktursystematik scheinen die Sulfite am meisten herauszufallen. Wohl besitzt das Sulfit-Ion ebenso wie das Selenit- und Tellurit-Ion die Form einer trigonalen Pyramide, doch scheinen auch sterische Umstände die Bildung höherer Hydratstufen zu begünstigen. Daher kristallisieren die meisten Sulfite unter den Bedingungen, bei denen die Selenite Dihydrate bilden, durchweg als Hexahydrate. Ein gut untersuchtes Beispiel hierfür ist das $\text{NiSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dessen Struktur 1962 von Grand-Jean, Weiss und Kern⁴⁸⁾ aufgeklärt worden ist. Eines der wenigen Selenit-Hexahydrate ist das von Ferrari und Cavalcas³²⁾ untersuchte $\text{MgSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Das letztere wird von den Autoren als isomorph mit Mg- , Ni- und $\text{CoSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, welche nach Klausens et al.⁵⁸⁾ untereinander isotyp sind, beschrieben. Inwieweit hier auch eine Isotypie zwischen Sulfit- und Selenitstruktur vorliegt, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Obgleich erst in jüngster Zeit mehrere Beiträge zur Kristallchemie des vierwertigen Tellurs¹¹⁴⁾⁸⁾⁶¹⁾¹⁰⁵⁾ veröffentlicht worden sind, bleiben doch die Möglichkeiten, isostrukturelle Beziehungen zu den Seleniten zu diskutieren, auf ganz wenige Beispiele beschränkt.

So muß die im Gegensatz zu den Sulfiten wesentlich größere, formale Ähnlichkeit im Verbindungstyp von Seleniten und Telluriten hervorgehoben werden.

Es existieren beispielsweise gleichermaßen Verbindungen der Zusammensetzung MeXO_3 , $\text{Me}_2\text{O}(\text{XO}_3)$, $\text{MeXO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MeXO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und MeX_2O_5 , wenn Me ein zweiwertiges Kation bedeutet und X für Selen und Tellur steht.

Ausgelöst wurde die Diskussion um die Isotypiebeziehungen von vierwertigen Selen und Tellur durch den 1962 von Zemann und Zemann¹¹³⁾ postulierten, klassischen Fall der Strukturübereinstimmung von Chalkomenit und Teineit, der in den vorliegenden Untersuchungen anhand des neu synthetisierten $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nun

auch praktisch bestätigt werden konnte. Inwieweit nun dieses Prinzip auf breiterer Basis anwendbar ist, müßte zunächst erst durch eine Anzahl weiterer solcher Beispiele belegt werden. Als Beitrag in diesem Sinne kann aus der vorliegenden Arbeit das Beispiel der Isotypie von $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoTeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ angeführt werden, wenngleich auch die Raumgruppenbestimmung für die Selenverbindung noch nicht vollständig gesichert ist. Allein die Übereinstimmung in den Gitterdimensionen ist an und für sich schon bezeichnend:

$$\text{CoTeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}: \quad a=8,45 \text{ \AA}, \quad b=10,23 \text{ \AA}, \quad c=7,47 \text{ \AA}.$$

$$\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}: \quad a=8,45 \text{ \AA}, \quad b=10,29 \text{ \AA}, \quad c=7,90 \text{ \AA}.$$

Auffallend ist dabei die Tatsache, daß das $\text{CoTeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ trotz der größeren Raumbeanspruchung durch den Wirkungsradius des Te^{4+} ein etwas kleineres Elementarzellenvolumen aufweist. Im Falle der Isotypie des Chalkomenit und Teineit liegen die Verhältnisse so, daß das $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ein etwa 5% größeres Volumen der Elementarzelle gegenüber dem $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besitzt. Es hat daher den Anschein, als ob die "Chalkogenit-Monohydrat"-Anordnung aus Gründen der Raumerfüllung bei Co^{++} und Se^{4+} einen kritischen Wert erreicht hat, der nicht mehr unterschritten werden darf. Von diesem Gesichtspunkt aus wäre auch die Tatsache verständlich, daß die Selenit-Monohydrate von Zn^{++} und Mn^{++} , deren Ionenradius über dem des Co^{++} liegen, verhältnismäßig leicht darstellbar und gut kristallisiert sind, während im Falle des Ni^{++} , Cu^{++} und Mg^{++} , deren Wirkungsradien kleiner als der des Co^{++} sind, die Tendenz, eine solche kristallisierte Phase zu bilden, kaum oder überhaupt nicht vorhanden ist. Sollte diese Annahme zutreffen, dann müßten neben dem Kobalt auch das Zink und vor allem das Nickel stabile und gut kristallisierte Tellurit-Monohydrate bilden. Es erscheint lohnend, den Beweis dafür durch entsprechende Synthesen zu erbringen.

Ebenso wichtig erscheint es, nachzuprüfen, ob die naheliegende Vermutung zutrifft, daß analog zu den wasserfreien Seleniten auch die entsprechenden Tellurverbindungen in einer Hoch- und Tieftemperatur-Modifikation kristallisieren, die sich, wie von Markowskij und Saposhnikow⁷⁶⁾ am Beispiel des wasserfreien Zinkselenites gezeigt wurde, durch einen beträchtlichen Unterschied in der Dichte auszeichnen.

Ein wasserfreies Diselenit läßt sich verhältnismäßig einfach darstellen, wenn man Mutterlaugen der $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Synthese durch spontanes Verdunsten bis auf einen geringen Bruchteil seines ursprünglichen Volumens einengt. Die anfallende, blaß-rosa gefärbte Verbindung stellt in gewissem Sinne das Selen-Analogon zum Denningit⁷⁴⁾¹⁰⁵⁾ dar. Leider war es nicht möglich, geeignete Einkristalle davon zu erhalten, um durch röntgenographische Untersuchungen etwaige Isotypiebeziehungen aufzuzeigen. Eine Klärung dieser Frage über die Debyeogramme bzw. deren Übereinstimmung vornehmen zu wollen wäre wegen des stark unterschiedlichen Streuvermögens von Selen und Tellur sicherlich verfehlt, zumal beim Denningit außerdem ein weitgehender isomorpher Ersatz des Mn durch Ca und Zn vorliegt.

Die Möglichkeiten, weitere Beispiele für solche Isotypiebeziehungen aufzuzeigen, scheitern vorerst an der Schwierigkeit, **k r i s t a l l i n e** Me(II)-Tellurite zu synthetisieren. Lediglich in zwei Fällen scheint eine nähere Untersuchung lohnend: Einmal das hydratisierte Magnesiumtellurit, zum anderen müßte sich das Tellur-Analogon zum $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{SeO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ wegen des alkalischen pH -Wertes der Darstellungsbedingungen möglicherweise leicht synthetisieren lassen. In beiden Fällen sind die Strukturdaten der entsprechenden Selenverbindungen in der vorliegenden Arbeit beschrieben.

Lenher und Wolesensky⁶²⁾ erhielten ein offenbar kristallisiertes Magnesiumtellurit, welches sie als $5\text{MgTeO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ formulierten. Hierbei drängt sich sofort der Verdacht auf, daß es sich in Wirklichkeit um ein $\text{MgTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gehandelt hatte, zumal die Autoren stets einen geringeren Magnesiumgehalt bei der Analyse gefunden hatten, als es der formulierten Zusammensetzung entsprochen hätte. Die zu hohen Werte für Tellur liessen sich zwanglos auf Verunreinigung durch mitgefälltes TeO_2 zurückführen.

VIII. Infrarotspektren und Isotypiebeziehungen

Wie in früheren Untersuchungen⁶⁵⁾ bereits dargelegt wurde, sind die Absorptionsspektren der Metall(II)-Chalkogenite im mittleren Infrarotbereich meist so spezifisch, daß sie sich zur Charakterisierung von Verbindungstypen eignen.

Die Infrarotspektren der Chalkogenite bzw. Chalkogenit-Hydrate setzen sich in erster Näherung aus den Chalkogen-Sauerstoff-Schwingungen und den entsprechenden Banden des Konstitutionswassers zusammen. Die minimalen Wechselwirkungen zwischen dem Anion und dem H_2O lassen keine nennenswerten Bandenverschiebungen erwarten. In vielen Fällen konnte eine Bandenzuordnung mit Hilfe der Spektren analoger, deuterierter Verbindungen⁶⁵⁾ vorgenommen werden, da alle Schwingungen, ausgenommen die von Chalkogen-Sauerstoff hervorgerufenen, dem Isotopeneffekt (Verschiebung der betreffenden Banden nach größeren Wellenlängen) unterworfen sind.

Bezüglich der Isotypiebeziehungen bringt die Infrarotspektroskopie ein aufschlußreiches Resultat: Die Spektren der Chalkogenite, namentlich der hydratisierten Selenite, weisen innerhalb einer isostrukturellen Reihe in Bezug auf die Lage und die Profile ihrer Absorptionsbanden überraschende Übereinstimmungen auf. Zur Demonstration dieses Sachverhaltes sei an dieser Stelle das Spektrenmaterial für drei Beispiele isostruktureller Reihen wiedergegeben. (Abb. 31 - 33)

Besonders willkommen waren spektroskopische Ergebnisse immer dann, wenn Substanzen, von denen nur winzige Mengen zur Verfügung standen, charakterisiert werden sollten. So konnten, wie leicht einzusehen ist, beispielsweise wasserfreie und hydratisierte Verbindungen schnell anhand ihrer Infrarotspektren von einander unterschieden werden.

Das von anderen Autoren³¹⁾⁷⁹⁾⁸⁰⁾⁸⁸⁾⁸⁹⁾⁹⁰⁾⁹⁷⁾⁹⁸⁾⁹⁹⁾ publizierte Spektrenmaterial steht meist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen eigener Untersuchungen. Eine vollständige Darstellung mit genauen Angaben über Bandenlagen etc. ist bereits an anderer Stelle⁶⁵⁾ erfolgt. Eingehendere Ausführungen auf diesem Gebiete sind der speziellen Publikation⁶⁸⁾ zu entnehmen.

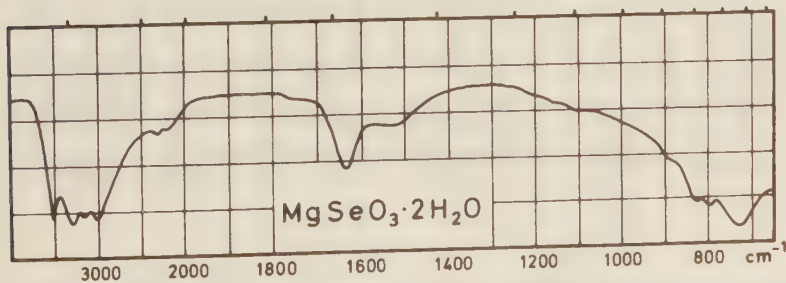
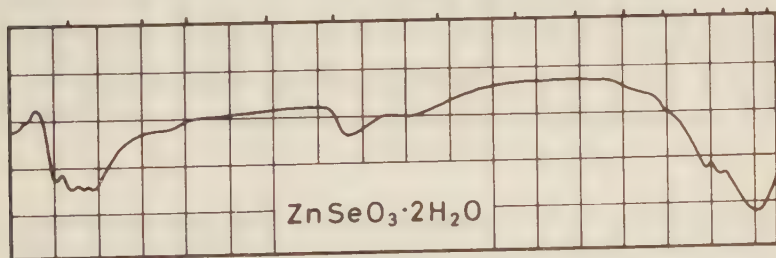
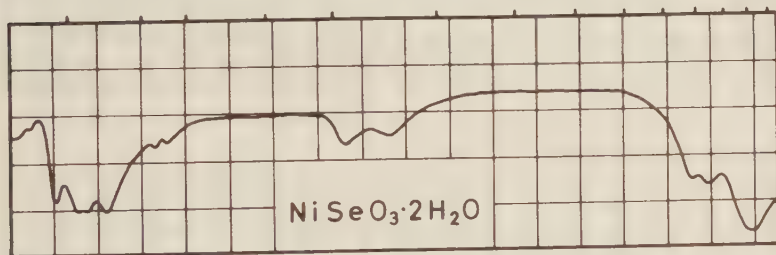
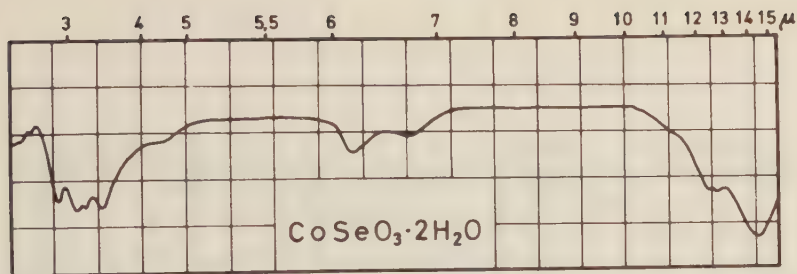


Abb. 31: Infrarotspektren (NaCl-Bereich) der isostrukturellen Reihe $\text{MeSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

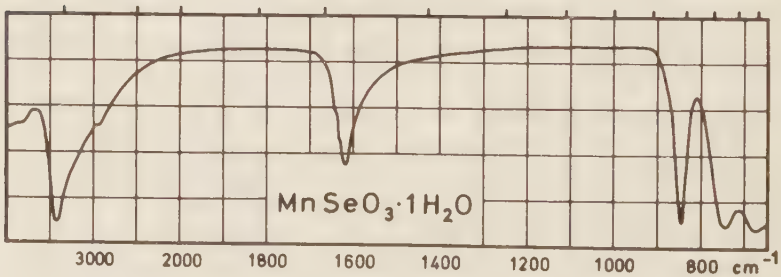
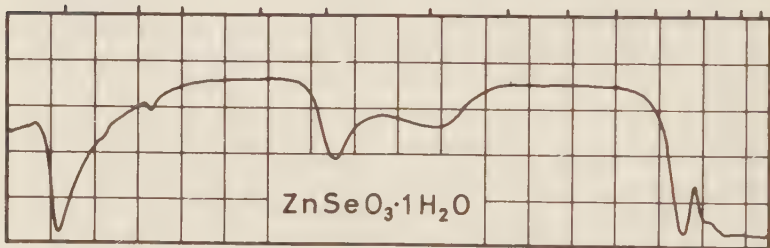
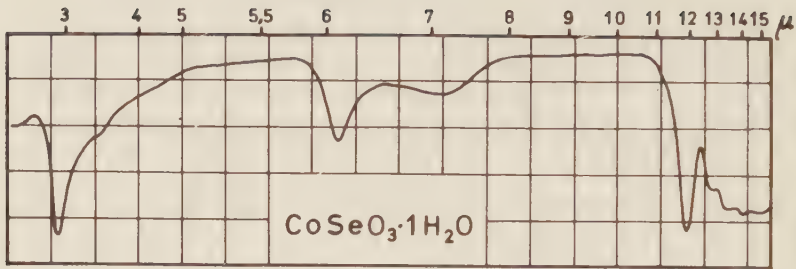


Abb. 32: Infrarotspektren (NaCl-Bereich) der isostrukturellen Reihe $\text{MeSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

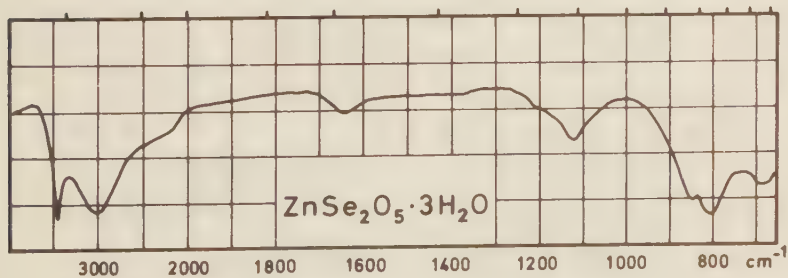
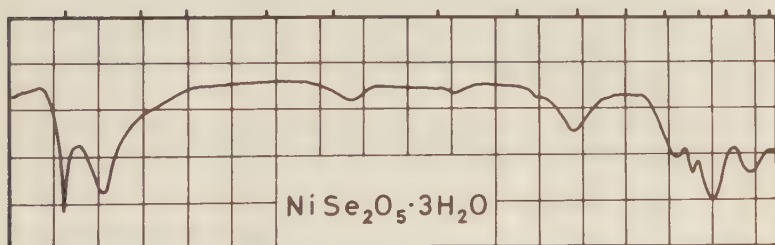
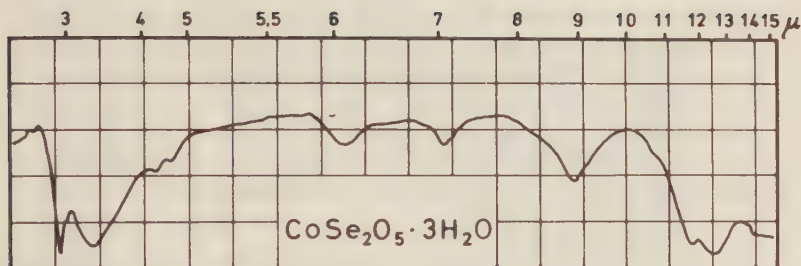
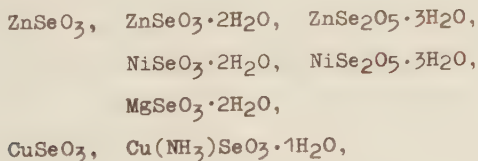


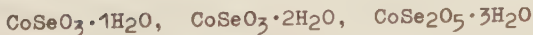
Abb. 33: Infrarotspektren (NaCl-Bereich) der isostrukturellen Reihe $\text{MeSe}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

IX. Zusammenfassung

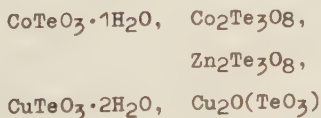
- 1) Die Darstellungsbedingungen der Selenite von Co, Ni, Zn, Mn, Cu und Mg werden beschrieben. Die Reaktionsprodukte werden durch chemische Analysen, Dichten, Infrarotspektren als auch röntgenographisch und mikromorphologisch charakterisiert.
- 2) Die Synthesen mehrerer kristalliner Tellurite von Co, Cu und Zn werden beschrieben, darunter die Synthese des Mineral Teinite.
- 3) Alle natürlich vorkommenden Chalkogenit-Mineralien werden aufgeführt und diskutiert.
- 4) Die Kristallstruktur des Cobaltomenits wurde mit Hilfe zweidimensionaler Patterson-, Fourier- und Differenzsynthesen aufgeklärt. Vom strukturechemischen Standpunkt aus ist der Cobaltomenit als $3\text{Co}^{(6)}\text{Se}^{(3)}\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu formulieren.
- 5) Die Minerale Cobaltomenit und Ahlfeldit werden als einer Mischkristallreihe mit den Endgliedern $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zugehörig erkannt.
- 6) Von den Verbindungen



sowie



und ferner



werden die Gitterdimensionen und die Raumgruppen mitgeteilt.

7) Isostrukturelle Reihen der Selenite der Verbindungstypen



werden aufgezeigt und Isotypiebeziehungen mit analogen Telluritverbindungen diskutiert.

- 8) Die Isotypien von $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoTeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowie von $\text{Co}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ und $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ werden nachgewiesen.

Die Isotypie von Chalkomenit und Teineit wird mit synthetischem Material bestätigt.

- 9) Die Gültigkeit der "Strukturchemischen Volumenregel" wird am Beispiel der Diselenite von Kobalt, Nickel und Zink demonstriert.

- 10) Für die Selenite der isostrukturellen Reihen $\text{MeSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MeSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird der kritische Ionenradius zwischen Existenz und Nichtexistenz der entsprechenden Verbindungen ermittelt.

- 11) Beziehungen zwischen den Infrarotspektren und den isostrukturellen Reihen werden demonstriert.

X. Literaturverzeichnis

- 1) D.P.Adams, H.T.Evans, Rev.Scient.Instr. 20, 150 (1949)
- 2) L.H.Ahrens, Geochim. et Cosmochim. Acta 2, 155 (1952)
- 3) V.D.Anand, G.S.Deshmukh, J.Sci.Industr.Res. 19 B, 103 (1960)
- 4) C.A.Beevers, Acta Cryst. 5, 670 (1952)
- 5) R.Berg, M.Teitelbaum, Z.anorg.allg.Chem. 189, 103 (1930)
- 6) J.Berghuis, I.J.M.Haanappel, M.Potters, B.O.Loopstra, C.H. MacGillavry, A.L.Veenendaal, Acta Cryst. 8, 478 (1955)
- 7) E.Bertrand, Bull.Soc.minéral.France 5, 90 (1882)
- 8) H.Beyer, K.Sahl, J.Zemann, Naturwiss. 52, 155 (1965)
- 9) J.J.Berzelius, Lehrb.d.Chem. 3.Aufl. 578 (1835)
- 10) J.J.Berzelius, Schwed.J. 23, 451 (1818)
- 11) J.J.Berzelius, Ann.Chim.Phys. 9, 261 (1818)
- 12) J.J.Berzelius, Pogg.Ann. 28, 396 (1833)
- 13) J.J.Berzelius, Kongl.Svensk.Vetensk.Akad.Handl. 1833, 277
- 14) J.J.Berzelius, Pogg.Ann. 32, 1-577 (1834)
- 15) J.J.Berzelius, Ann.Chim.Phys. 58, 225 (1835)
- 16) H.Block, F.Ahlfeld, Z.prakt.Geol. 45, 9 (1937)
- 17) A.D.Booth, Proc.Roy.Soc. A 188, 77 (1946)
- 18) B.Boutzoureano, Ann.Chim.Phys. 18, 289 (1889)
- 19) P.B.Braun, A.J.van Bommel, Phil.Techn.Rundsch. 22, 194 (1960)
- 20) M.J.Buerger, "X-Ray Crystallography", Wiley, New York 1942
- 21) M.J.Buerger, "Vector Space and its Application in Crystal Structure Investigation", Wiley, New York 1959
- 22) M.J.Buerger, "Crystal-Structure Analysis", Wiley, New York 1960
- 23) K.d.Chou, S.ch.Hu, D.j.Yu, Scient.sinica 12, 1938 (1963)
- 24) V.Chukhlantsew, G.Tomashewsky, J.inorg.Chem.USSR 12, 296 (1955)
- 25) DANA's System of Mineralogie, 7.Ed.Vol.2, Wiley, New York 1951
- 26) P.Debye, Ann.Physik 43, 49 (1914)
- 27) A.Des Cloizeaux, A.Damour, Bull.Soc.franc.Minér. 4, 51 (1881)
- 28) G.S.Deshmukh, V.D.Anand, A.K.Vishwanath, Z.anal.Chem. 172, 260
- 29) R.L.Espil, C.R. hebdséanc.Acad.Sci. 152, 378 (1911)
- 30) H.T.Evans, S.G.Tilden, D.P.Adams, Rev.Scient.Instr. 20, 155
- 31) M.Falk, P.A.Giguère, Canad.J.Chem. 36, 1680 (1958)
- 32) A.Ferrari, L.Cavalca, Gazz.Chim.Ital. 80, 151 (1950)
- 33) C.Fron del, F.H.Pough, Am.Min. 29, 211 (1944)
- 34) G.Gattow, Acta Cryst. 11, 377 (1958)
- 35) G.Gattow, Angew.Chem. 73, 627 (1961)
- 36) G.Gattow, Z.anorg.allg.Chem. 298, 64 (1959)

- 37) G.Gattow, Z.anorg.allg.Chem. 333, 134 (1964)
- 38) G.Gattow, Naturwiss. 50, 152 (1963)
- 39) G.Gattow, O.J.Lieder, Naturwiss. 50, 222 (1963)
- 40) G.Gattow, O.J.Lieder, Naturwiss. 50, 662 (1963)
- 41) G.Gattow, H.Piotter, Z.anorg.allg.Chem. 336, 1 (1965)
- 42) G.Gattow, J.Zemann, Z.anorg.allg.Chem. 293, 233 (1958)
- 43) W.Geilmann, F.W.Wrigge, Z.anorg.Chem. 197, 375 (1931)
- 44) E.Giesbrecht, M.Perrier, W.W.Wendlandt, Anais Acad.Brasil. Cienc. 34, 37 (1962)
- 45) V.F.Gladkova, Yu.D.Kondraschew, Acta Cryst. 16, A 31 (1963)
- 46) V.F.Gladkova, Yu.D.Kondraschew, Soviet Physics-Crystallogr. 2, 149 (1964) (Engl.transl. v. "Kristallografja")
- 47) J.C.Goni, C.Guillemin, Bull.Soc.franc.Min. 76, 422 (1953)
- 48) D.Grand-Jean, R.Weiss, R.Kern, C.R. hebdom.séanc.Acad.Sci. 255 964 (1962)
- 49) K.Hanke, Naturwiss. 53, 273 (1966)
- 50) R.Herzenberg, F.Ahlfeld, Zbl.Mineral.Geol.Paläont. A 1935, 277
- 51) C.Hintze, Mineralogie 1 4007 (1930)
- 52) "Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen", 1.Band (Gruppentheoret.Tafeln) Gebr.Borntraeger, Berlin 1935
- 53) "International Tables for X-Ray Crystallography", Vol. I, (Symmetry Groups) Kynoch Press, Birmingham 1952
- 54) W.S.Jakowlewa, Je.Sch.Ganelina, J.anorg.Chem.USSR 4, 513 (1959)
- 55) W.S.Jakowlewa, Je.Sch.Ganelina, J.anorg.Chem.USSR 4, 519 (1959)
- 56) W.S.Jakowlewa, B.P.Troizkij, J.anorg.Chem.USSR 1, 257 (1956)
- 57) V.Kersten, Ann.Phys. 46, 277 (1839)
- 58) H.A.Klasens, W.G.Perdok, P.Terpstra, Chem.Zbl. 1936, II 3262
- 59) P.A.Kokkoros, P.J.Rentzeperis, Acta Cryst. 11, 361 (1958)
- 60) I.W.Kornejew, A.W.Nowoselowa, J.anorg.Chem.USSR 4, 2220 (1959)
- 61) P.Lammers, Naturwiss. 51, 552 (1964)
- 62) V.Lenher, E.Wolesensky, J.Am.Chem.Soc. 35, 718 (1913)
- 63) S.L.Leschtschinskaja, N.M.Seliwanowa, J.fiz.Chim. 38, 972 (1964)
- 64) S.L.Leschtschinskaja, N.M.Seliwanowa, A.I.Maier, I.S.Strel - tzow, Je.Ju.Musalew, J.chem.Allunions-Mendelejew-Ges.USSR 8, 577 (1963)
- 65) O.J.Lieder, Diplomarbeit, Göttingen 1962

- 66) O.J.Lieder, "Das Zinkselenit", Zeiss-Informationen, (Im Druck)
- 67) O.J.Lieder, G.Gattow, Naturwiss. 53, 250 (1966)
- 68) O.J.Lieder, A.Müller, G.Gattow, Z.anorg.allg.Chem.(Im Druck)
- 69) H.Lipson, W.Cochran, "The Determination of Crystal Structures" London 1957
- 70) J.A.Mandarino, Min.Soc.Am.Spec.paper 1, 305 (1963)
- 71) J.A.Mandarino, Canad.Mineralog. 8, 149 (1965)
- 72) J.A.Mandarino, S.J.Williams, Science 133, 2017 (1961)
- 73) J.A.Mandarino, S.J.Williams, Geol.Soc.Am.Spec.paper 68, 223
- 74) J.A.Mandarino, S.J.Williams, R.S.Mitchell, Canad.Mineral. 7, 443, (1963)
- 75) J.A.Mandarino, S.J.Williams, R.S.Mitchell, Am.Mineralog. 47, 196 (1962)
- 76) L.Ya.Markowski, Yu.P.Saposhnikow, J.strukturn.Chim. 1, 346 (1958)
- 77) Sh.Muspratt, J.Chem.Soc. (London) 2, 69 (1849)
- 78) L.F.Nilson, Nova Acta Soc.Sci.Upsaliens. 9, II (1875)
- 79) R.Paetzold, Angew.Chem. 71, 465 (1959)
- 80) R.Paetzold, M.Garsoffke, Z.anorg.allg.Chem. 336, 52 (1965)
- 81) Ch.Palache, Amer.Mineralog. 22, 790 u. 1123 (1937)
- 82) L.Pauling, J.Sherman, Z.Kristallogr. 81, 1 (1932)
- 83) R.Pepinsky, K.Vedam, Physic.Rev.(2) 114, 1217 (1959)
- 84) B.A.Popowkin, Yu.P.Simanow, J.anorg.Chem.USSR 7, 1743 (1962)
- 85) B.A.Popowkin, V.P.Cheremisinow, Yu.P.Simanow, J.strukt.Chem. 4 38 (1963) (Engl. transl.)
- 86) B.A.Popowkin, W.P.Slomanow, A.W.Nowoselowa, J.anorg.Chem.USSR 5, 2261 (1960)
- 87) Cl.Rocchiccioli, Ann.Chim. 5, 1023 (1960)
- 88) Cl.Rocchiccioli, C.R. hebd.séanc.Acad.Sci. 247, 1108 (1958)
- 89) Cl.Rocchiccioli, C.R. hebd.séanc.Acad.Sci. 250, 2347 (1960)
- 90) K.Sathianandan, L.D.McCory, J.L.Margrave, Spektrochim.Acta (London) 20, 957 (1964)
- 91) N.M.Seliwanowa, A.I.Maier, K.K.Samplawska, Russ.J.inorg. Chem. 7, 551 (1962)
- 92) N.M.Seliwanowa, S.L.Leschtschinskaja, A.I.Maier, Je.Ju.Musalew, Chem. u. chem. Technol. 7, 209 (1964)
- 93) W.H.Schaller Hillebrand, Am.J.Sci. 18, 433 (1904)
- 94) A.Schneider, G.Gattow, Z.anorg.allg.Chem. 277, 49 (1954)

- 95) V.Schwarz, Angew.Chem. 47, 228
- 96) G.Schwarzenbach, "Die komplexometrische Titration", F.Enke-Verlag Stuttgart
- 97) H.Siebert, Z.anorg.allg.Chem. 275, 225 (1954)
- 98) A.Simon, R.Paetzold, Z.anorg.allg.Chem. 301, 251
- 99) A.Simon, R.Paetzold, Z.Elektrochem. 64, 209 (1960)
- 100) H.C.Snyman, C.W.F.T.Pistorius, Z.Krist. 120, 317 (1964)
- 101) H.Strunz, "Mineralogische Tabellen", 4.Aufl. Leipzig 1966
- 102) J.H.Van der Meulen, Chem.Weekbl. 31, 333 (1934)
- 103) K.Vedam, Y.Okaya, R.Pepinsky, Phys.Rev. 119, 1252 (1960)
- 104) E.M.Walitzi, Naturwiss. 51, 334 (1964)
- 105) E.M.Walitzi, Tscherm.min.petrogr.Mitt. 10, 241 (1965)
- 106) I.Waller, Ann.Physik 83, 153 (1927)
- 107) J.Waser, Rev.Scient.Instr. 22, 563 u. 567 (1951)
- 108) A.F.Wells, M.Bailey, J.Chem.Soc. (London) 1949, 1282
- 109) J.S.Willcox, E.B.Prideaux, J.Chem.Soc. (London) 127, 1546 (1925)
- 110) T.Yosimura, J.Fac.Sci. Hokkaido Univ.IV 4, 465 (1939)
- 111) J.Zemann, Fortschr.Min. 39, 59 (1961)
- 112) A.Zemann, J.Zemann, Beitr.Min.Petr. 7, 436 (1960)
- 113) A.Zemann, J.Zemann, Acta Cryst. 15, 698 (1962)
- 114) J.Zemann, Chemické zvesti 19, 236 (1965)
- 115) M.Ziegler, O.Glemser, E.Preisler, Angew.Chem. 68, 436 (1956)
- 116) M.Ziegler, O.Glemser, E.Preisler, Mikrochim.Acta. 1956, 1526 (1956)
- 117) V.P.Zlomanow, B.A.Popowkin, O.I.Tananajew, A.V.Nowoselowa, J.inorg.Chem.USSR 7, 1432 (1962) (Engl. transl.)

XI. Liste der Publikationen

- G.Gattow, O.J.Lieder: "Über Ahlfeldit und Cobaltomenit",
Naturwissenschaften 50, 222 (1963)
- G.Gattow, O.J.Lieder: "Darstellung kristalliner Selenite und
Tellurite",
Naturwissenschaften 50, 662 (1963)
- O.J.Lieder, G.Gattow: "Synthese kristalliner Kupfer(II)-tellu-
rite",
Naturwissenschaften 53, 250 (1966)
- O.J.Lieder: "Das Zinkselenit",
Zeiss-Informationen, (Im Druck)
- O.J.Lieder, A.Müller,
G.Gattow: "Röntgenographische und infrarotspektro-
skopische Untersuchungen an kristalli-
nen Seleniten des Typs $\text{MeSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ",
Z. anorg. allg. Chem. (Im Druck)

L e b e n s l a u f

Am 16. Dezember 1932 wurde ich, Otto Josef L i e d e r , als zweiter Sohn des Schlossers Johann Lieder und seiner Ehefrau Hildegard geb. Richter in Leipzig geboren.

Vom 6.-10. Lebensjahr besuchte ich die Grundschule in Leipzig-Lindenau.

Im Anschluß daran besuchte ich ab Herbst 1943 die Thomasschule in Leipzig mit kriegsbedingten Unterbrechungen wie Evakuierung wegen Bombengefahr und Besatzung.

Am 18. Juni 1951 beendete ich meine Gymnasialzeit mit der Ablegung des Reifezeugnisses.

Das anschließend an der Universität Leipzig begonnene Chemiestudium mußte ich schon nach kurzer Zeit aus politischen Gründen abbrechen. Ende September 1952 verließ ich Mitteldeutschland und bat um ständige Aufenthaltserlaubnis in der Bundesrepublik. Nach Ausübung einiger Nebentätigkeiten (Erziehungshelfer, Werkeinsatz) setzte ich im Wintersemester 1953/54 das Studium der Chemie an der Georg-August-Universität in Göttingen fort.

Das Diplomvorexamen in Chemie legte ich am 3. November 1958 ab. Vom Mai 1960 bis Januar 1962 verfertigte ich im Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. G. Gattow meine Diplomarbeit mit dem Thema "Untersuchungen über einige Metall(II)-Selenite".

Am 10. Mai 1962 unterzog ich mich mit Erfolg der Diplom-Hauptprüfung für Chemiker.

Seitdem bearbeite ich, ebenfalls unter der Anleitung von Herrn Professor Gattow, das Thema "Präparative und strukturelle Untersuchungen über einige Metall(II)-Chalkogenite", dessen Ergebnisse in Form der vorliegenden Dissertationsarbeit sowie einiger Publikationen niedergelegt sind.

Vom 1. September 1961 an wurde mir vom Kurator der Georg-August-Universität die Wahrnehmung einer wissenschaftlichen Hilfstätigkeit im Anorganisch-chemischen Institut bei Herrn Professor Dr. O. Glemser übertragen.

Meine akademischen Lehrer waren neben Herrn Professor Gattow die Herren Professoren Bingel, Braitsch, Brockmann, ten Bruggencate, Correns, Debye, Flammersfeld, Franck, Glemser, Graesser, Hilsch, Jost, Koritnig, Lüttke, Mannkopff, Musso, Rellich, Richert, Schneider, Strehlow, Wedepohl, von Weizsäcker, Winkler und Zemann.

